ENTWICKLUNG EINER HERZKLAPPENPROTHESE AUS HALBLEITENDER RUTILKERAMIK

von

Jochen Greim

Erlangen 1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538126_0017

ENTWICKLUNG EINER HERZKLAPPENPROTHESE AUS HALBLEITENDER RUTILKERAMIK

Der Technischen Fakultät

der Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt

von

Jochen Greim

Erlangen 1985

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung : 16.12.1985
Tag der Promotion : 17.02.1986
Dekan : Prof. Dr. Ing. H. Brand
Berichterstatter : Prof. Dr. rer. nat. H. Oel
Prof. Dr. Ing. M. Schaldach

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung und Problemstellung
2. Grundlagen
   2.1 Kriterien für blutverträgliche Materialien
   2.2 Elektrische und mechanische Eigenschaften Tantaloxid-dotierter Rutilkeramik
   2.3 Strömungsdynamische Eigenschaften künstlicher Herzklappen
   2.4 Die Spritzgußtechnik als keramisches Formgebungsverfahren
      2.4.1 Funktionsbeschreibung der Spritzgußmaschine
      2.4.2 Schwindung und Toleranz
      2.4.3 Rheologie des Spritzgußvorganges
3. Entwicklung einer Tantal-dotierten Titandioxidspritzgußmasse für künstliche Herzklappen
   3.1 Rohstoffuntersuchungen
      3.1.1 Teilchengröße und Morphologie
      3.1.2 Teilchengrößenverteilung
      3.1.3 Phasenbestand
      3.1.4 Spezifische Oberfläche
      3.1.5 Dilatometersintern zur Beurteilung der Sinterkinetik verschiedener TiO_2-Pulver
      3.1.6 Untersuchung des Plastifizierers auf Verbrennungsrückstände
   3.2 Pulverpräparation
   3.3 Plastifizierung mit einem thermoplastischen Bindemittelsystem
      3.3.1 Plastifizierung mit einem beheizbaren Knetmischer
      3.3.2 Plastifizierung nach der Benzolmethode
      3.3.3 IR-spektroskopische Untersuchungen des Plastifizierers
   3.4 Spritzguß von Biegebruchstäbchen
   3.5 Thermoanalyse zur Festlegung der Ausheizparameter für die thermische Zersetzung des Plastifizierers

3.6 Sintern
3.7 Untersuchungen an der Keramik
3.7.1 Dichte und Schwindung
3.7.2 Oberflächengüte
3.7.3 Festigkeit
3.7.4 Gefüge
3.7.5 Leitfähigkeit
3.7.5.1 Probenherstellung
3.7.5.2 Meßmethode und Ergebnisse
4. Konstruktion einer keramischen Herzklappe
4.1 Anfertigung eines Modells der keramischen Herzklappe aus Tantal-dotierter Rutilkeramik mit Hilfe des Spritzgußverfahrens
5. Entwicklung eines Glaslotes für die Montage der dreiteiligen keramischen Herzklappe
6. Zusammenfassung
7. Literatur

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Für den Kreislauf des Menschen stellt das Herz eine doppelt wirkende und synchron arbeitende Verdrängerpumpe dar, die das Blut sowohl in den Lungen- als auch in den Körperkreislauf fördert. Die gerichtete Blutzirkulation wird über zwei Einlaßventile, die Atrioventrikularklappen (Trikuspidal- und Mitralklappe), und über zwei Auslaßventile (Pulmonal- und Aortenklappe), die aus hochelastischen, festen Kollagenmembranen bestehen, ermöglicht.

Angeborene Fehler oder pathologische Veränderungen führen zur Verdickung oder Verkalkung der Klappensegel und damit zum Verlust der Segelelastizität mit einer Verengung des Durchflußquerschnitts (Stenose) und zur Schließunfähigkeit (Insuffizienz). Klappenfehler stellen auch unter Ruhebedingungen des Körpers eine erhöhte mechanische Belastung des Herzens dar, die in vielen Fällen nur über wenige Jahre ohne bleibende Schäden kompensiert werden kann.

Die Einführung der extrakorporalen Zirkulation (1953) ermöglichte durch das Einsetzen künstlicher Ventile die chirurgische Korrektur von Klappenfehlern (1). Im Laufe der technischen Entwicklung der Herzklappenprothesen sind zwar weit über 100 Modelle erprobt (2) und damit die Erfolge der Herzklappenchirurgie wesentlich verbessert worden, aber dennoch sind nicht alle mit der Implantation eines künstlichen Ventils verbundenen Probleme zufriedenstellend gelöst: bezüglich Haemodynamik, Thrombogenese und Verschleiß gibt es noch immer keine Herzklappenprothese, die allen Anforderungen in optimaler Weise entspricht (3). Die in jüngster Zeit aufgetretenen Schadensfälle bei Björk-Shiley-Prothesen durch Bruch der Ventilscheibenhalterung (4,5) beweisen, daß die konstruktive Lösung weiterhin von großer Bedeutung ist.

Die künstlichen Herzklappen lassen sich in Bioprothesen und mechanische Ventile unterteilen. Klinische Bedeutung unter den mecha-

nischen Klappen, die alle als passive Rückschlagventile arbeiten, haben vor allem folgende vier Konstruktionsprinzipien erlangt: Kugelklappen, Hubscheibenklappen, Kippscheibenklappen und Doppelflügelklappen. Unabhängig von der Geometrie erfordern jedoch alle Systeme wegen der noch offenen Materialfragen in Zusammenhang mit der unphysiologischen Strömungsdynamik eine permanente Antikoagulantientherapie, um eine Thrombosierung zu vermeiden (6,7).

Die Materialentwicklung, die auf eine Verbesserung der Blutverträglichkeit und des Verschleißverhaltens abzielte, führte von der Verwendung von Silicon, Delrin und Stellite schließlich zum Einsatz von pyrolytischem Kohlenstoff als Material für den Verschlußkörper, aber auch für die Beschichtung der Gehäuse aus Titan oder Stellite, da dieses Material von allen bisher verwendeten, nichtbiologischen Werkstoffen die geringste Thrombogenität aufweist (8,9). Es wurde auch versucht, poröse Aluminiumoxidkeramik als Herzklappenwerkstoff einzusetzen (10), mit der Absicht der Bildung einer Neointima auf der gesamten Ventiloberfläche zur Vermeidung einer Wechselwirkung mit dem Blut, was jedoch zu fibrotischen Ablagerungen im Scharniermechanismus führte, mit der Gefahr des irreversiblen stenotischen Verschlusses der Prothese. Ein Überzug der Ventilkäfige zur Verminderung der Thrombenbildung mit Teflon bzw. Polypropylen hat sich wegen des auftretenden Verschleißes nicht bewährt (11). Der Nahtring für die Fixation im Klappenostium besteht in der Regel aus einem Polyester oder Teflongewebe. Bei den Bioprothesen führte die Entwicklung über homologe Fascia Lata- (Sehnenscheide) und Dura Mater- (Hirnhaut) Klappen zur Verwendung von glutaraldehyd-fixierten Schweine- und Rinderperikardklappen, die zwar eine hohe Blutverträglichkeit aufweisen, aber im Vergleich zu den mechanischen Prothesen eine immer noch zu geringe Langzeitstabilität besitzen.

Die Entwicklung einer neuen Herzklappenprothese aus nichtbiologischem Material erfordert somit neben einer werkstoffgerechten, strömungsgünstigen Konstruktion eine Verbesserung der Blutverträglichkeit, sodaß im Idealfall auf eine Antikoagulantientherapie ver-

zichtet werden kann.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Prozeßentwicklung für die Herstellung einer Herzklappenprothese aus halbleitender Rutilkeramik, deren besondere Eignung als Klappenwerkstoff in vorangegangenen Arbeiten (12,13) bestätigt wurde. Im einzelnen wird über qualitätssichernde Untersuchungen im Zusammenhang mit der als Formgebungsverfahren verwendeten Spritzgußtechnik berichtet, mit deren Hilfe ein Prototyp der keramischen Herzklappe hergestellt wurde. Aufgrund vorliegender strömungsdynamischer Untersuchungen (14) wird die Konstruktion der dreiteiligen Prothese durchgeführt und die Entwicklung eines Glaslotes beschrieben, das zur Fixierung der gesinterten Einzelteile notwendig ist. Im Gegensatz zu der von EBERT vorgeschlagenen Methode der hochtemperatur-plastischen Montage (15) wird in dieser Arbeit das Ventil als Verbundsystem hergestellt.

2. GRUNDLAGEN

Beim Einsatz körperfremder Materialien im kardiovaskulären Bereich ist die Gefahr der Thrombenbildung durch die biochemische und mechanische Wechselwirkung des Blutes mit der künstlichen Oberfläche unter Berücksichtigung der strömungsdynamischen Verhältnisse das schwerwiegendste Problem. Bisher ist kein Werkstoff bekannt, der die Blutverträglichkeit der natürlichen Endothelien der Gefäßwand besitzt. Unter physiologischen Bedingungen führt der Kontakt einer Fremdkörperoberfläche mit Blut zu einer spontanen Adsorption von Plasmaproteinen, insbesondere dem gerinnungsspezifischen Protein Fibrinogen. Die Blutverträglichkeit eines Materials hängt entscheidend davon ab, inwieweit sich diese adsorbierten Fibrinogenmoleküle in aktivierte Fibrinmonomere umwandeln, die dann in einer weiteren Reaktion polymerisieren und schließlich durch Adhäsion und Aggregation von Blutplättchen irreversibel zum Fibrinthrombus vernetzen (16). Die Thrombogenese wird sowohl durch die mechanischen und elektrischen Oberflächeneigenschaften des Implantates als auch durch seine strömungsphysiologische Auswirkung auf die Blutbestandteile beeinflußt.

Als Grundlage für die vorliegende Arbeit dienen strömungsdynamische Untersuchungen verschieden geformter Ventilscheiben (14), die schließlich zur Konstruktion des vorgestellten Verschlußkörpers führten und ein elektrochemisches Modell der Blutverträglichkeit (17), das die Umwandlung von Fibrinogen zu Fibrin mit den elektronischen Eigenschaften des Festkörpers und denen des Proteins verknüpft.

2.1 KRITERIEN FÜR BLUTVERTRÄGLICHE MATERIALIEN

Die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin als letzte, irreversible Stufe im Gerinnungsablauf wird als Redoxreaktion angenommen und über den Ladungsträgeraustausch zwischen der Fremdkörperoberfläche und dem Fibrinogen beschrieben. Die Blutverträglichkeit eines Materials läßt sich verbessern, wenn diese Reaktion durch eine Behinderung des Austauschstromes unterbunden werden kann. Am einfachsten läßt sich der Ladungsträgeraustausch mit dem Formalismus des Bänderschemas als Elektronendurchtrittsreaktion zwischen besetzten und unbesetzten Niveaus gleicher Energie durch die Phasengrenze Fremdkörper/Protein beschreiben, wobei dem Fibrinogen durch eine Delokalisation der Molekülorbitale aufgrund des periodischen Proteinaufbaus halbleitende Eigenschaften zugeordnet werden (18). In vorangegangen Arbeiten (17,18) wurde untersucht, inwieweit sich die Fibrinbildung durch eine Variation austauschfähiger Terme in der Oberfläche eines Germaniumhalbleiters beeinflussen läßt. Dabei zeigte sich, daß der zur Umwandlungsreaktion führende Austauschstrom bevorzugt über das Valenzband des Fibrinogens abläuft. Daraus folgt als wesentliche Voraussetzung für die Hemmung der Fibrinbildungsreaktion, daß in der Fremdkörperoberfläche keine besetzbaren Terme auf dem energetischen Niveau des Fibrinogenvalenzbandes existieren dürfen. Dies läßt sich erreichen, wenn die austauschfähigen Fibrinogenterme in der Bandlücke eines Halbleiters liegen.

Eine weitere Voraussetzung für blutverträgliche Materialien ist eine ausreichende Konzentration beweglicher Ladungsträger, damit sich ein stabiles elektrochemisches Gleichgewicht an der Phasengrenze Festkörper/Blut einstellen kann und elektrostatische Aufladungen vermieden werden.

Neben der Erfüllung dieser elektrochemischen Kriterien für blutverträgliche Materialien erfordert ein Implantat im kardiovaskulären Bereich eine mechanisch glatte Oberfläche, um eine Thrombenbildung

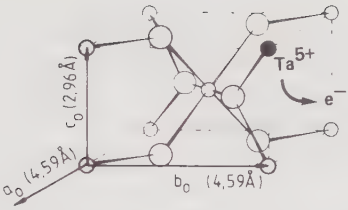
durch Mikroturbulenzen oder Anlagerung korpuskulärer Blutbestandteile zu vermeiden (20).

Sowohl die mechanischen als auch die elektrochemischen Forderungen lassen sich mit der halbleitenden Rutilkeramik erfüllen, was auch mit einem vergleichenden, materialspezifischen Gerinnungstest durch eine verzögerte Fibrinpolymerisation bestätigt werden konnte (21).

2.2 ELEKTRISCHE UND MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON TANTALOXID-DOTIERTER RUTILKERAMIK

Die elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Ta-dotierter Rutilkeramik wurden hinsichtlich ihrer Eignung als Herzklappenwerkstoff bereits untersucht (12). Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der keramischen Spritzgußtechnik eine Ta-dotierte Rutilkeramik hergestellt, die den gestellten Anforderungen entspricht.

Reine Rutilkeramik in stöchiometrischer Zusammensetzung ist bei Raumtemperatur ein Isolator mit einem Bandabstand von 3,2 eV, der sich durch die Ta-Dotierung in einen n-Halbleiter mit einer Aktivierungsenergie der Donatoren von ΔE_D = 0,03 eV verwandeln läßt. Zur Erzeugung der elektronischen Leitfähigkeit wird dem TiO_2-Rohstoff Tantaloxid-Pulver in homogener Verteilung zugegeben. Beim Sinterprozeß, der eine Verdichtung des keramischen Pulvers durch Diffusion bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes darstellt, werden die Ta^{5+}-Ionen im Rutilgitter auf Ti^{4+}-Plätze eingebaut. Wegen der Gleichheit der Ionenradien ($r_{Ti}4+ = r_{Ta}5+ = 0{,}68$ Å) ist damit keine Gitterverzerrung verbunden. Das für die Bindung nicht benötigte fünfte Elektron wird quasi-frei ins Gitter abgegeben und führt zur elektronischen Leitfähigkeit (Abb. 1).



$$Ta_2O_5 \xrightarrow{TiO_2} 2Ta_{Ti}^{\bullet} + 2e^- + 4O_o + 1/2\ O_2\ (g)$$

Abb. 1 Rutilgitter mit Ta^{5+}-Dotierung. Die Fehlordnungsgleichung (Notation nach KRÖGER/VINK (22)) beschreibt den Einbau der Ta^{5+}-Ionen auf Ti^{4+}-Plätzen unter Abgabe der dabei freiwerdenden Elektronen.

Neben der für die Blutverträglichkeit eines Implantatwerkstoffes wichtigen Eigenschaft einer glatten Oberfläche besitzt die Ta-dotierte Rutilkeramik eine für die Anwendung in Herzklappen ausreichende Verschleißfestigkeit (21).

2.3 STRÖMUNGSDYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN KÜNSTLICHER HERZKLAPPEN

Neben einer ausreichenden Verschleißfestigkeit und einer hohen materialspezifischen Blutverträglichkeit muß eine künstliche Herzklappe auch gute Strömungseigenschaften besitzen. Außer bei den biologischen Prothesen, die in ihrer Funktionsweise der Trikuspidalklappe nachgebildet sind, tritt bei allen mechanischen Ventilen das Problem

der unphysiologischen Strömungsführung auf, die zu einer hydrodynamischen Auslösung von Gerinnungsvorgängen führen kann (23). Das starre Gehäuse und der Verschlußkörper bilden eine geometrische Einengung des verfügbaren Querschnittes und stellen somit ein Strömungshindernis dar, das einen zentralen Blutfluß verhindert und einen Druckabfall über der Klappe bewirkt (24).

Bei den heute hauptsächlich verwendeten Kippscheibenventilen kommt es durch die funktionsbedingt exzentrische Lage der Pendelachse zu einer Aufteilung und unterschiedlichen Beschleunigung der Strömung mit Totwasser- und Turbulenzgebieten (Abb.2).

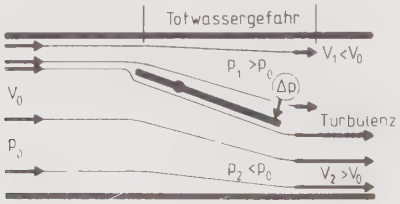


Abb. 2 Schematische Darstellung der Strömungs- und Druckverhältnisse an einer geöffneten Ventilscheibe (nach EBERT (12)).

Beim Zusammentreffen der verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten ($v_2 >> v_1$) treten Scherkräfte auf, die zu einer Schädigung von korpuskulären Blutbestandteilen führen und im Fall der Thrombozyten eine Freisetzung von gerinnungsbeschleunigenden Substanzen bewirken können (23). Die chronische, intravasale Haemolyse infolge einer Schädigung der Erythrozyten hat zwar bei den heute verwendeten mechanischen Prothesen an Bedeutung verloren, aber es lassen sich auch hier klappentypische Unterschiede feststellen (25).

Das bei einigen Kippscheibenventilen beobachtete unvollständige Öffnen und instabile Pendeln der Scheibe (2) ist auf die Druckdifferenz Δp (Abb.2) aufgrund der unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten im Ventil und auf die Turbulenzbildung zurückzuführen. Die günstigste Strömungsverteilung bei den mechanischen Klappen wird zur Zeit mit der Doppelflügelprothese St.Jude Medical erreicht (26), obwohl auch hier ein ungleichmäßiges Öffnen der Flügel zu haemodynamischen Problemen führen kann (27).

Untersuchungen verschieden geformter Ventilscheiben bezüglich der Turbulenzbildung, des Druckabfalls und des Öffnungs- und Schließverhaltens in einem Kreislaufsimulator mit stationärer Strömung (28) führten schließlich zu einer doppelt gewölbten Scheibe, die im Vergleich zu den heute verwendeten Kippscheibenventilen durch eine Wölbung parallel zur Drehachse eine gleichmäßigere Strömungsaufteilung über den Öffnungsflächen F_1 und F_2 (Abb.3) und damit eine geringere Turbulenz- und Totwasserbildung aufweist. Die Wölbung senkrecht zur Drehachse bewirkt ein erhöhtes Öffnungs- und Schließdrehmoment und führt zu einer Verbesserung des strömungsdynamischen Wirkungsgrades.

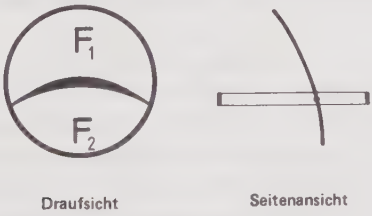


Abb. 3 Verbesserte Haemodynamik durch die doppelte Wölbung der Ventilscheibe (nach EBERT (12)).

2.4 DIE SPRITZGUSSTECHNIK ALS KERAMISCHES FORMGEBUNGSVERFAHREN

Im Vergleich zu den klassischen, keramischen Formgebungsverfahren Pressen, Gießen oder Drehen, spielt die Spritzgußtechnik in der keramischen Produktion die Rolle eines Sonderverfahrens und ist im Prinzip ein Spezialfall des Spritzgießens von Polymeren mit einem hohen, anorganischen Feststoffgehalt. Bereits in den 30er Jahren wurde die Spritzgußtechnik für die Herstellung von Zündkerzenisolatoren, die auch heute noch mit diesem Verfahren produziert werden, eingeführt (29). Weiterentwicklungen bei den konventionellen, keramischen Herstellungsprozessen, wie zum Beispiel dem isostatischen Pressen, führten dazu, daß das Spritzgießen nur dann angewendet wird, wenn kein anderes Fertigungsverfahren möglich ist, da der temporäre, organische Plastifizierer bis zu 50% der Rohstoffkosten betragen kann. Typische Anwendungsbeispiele sind dünnwandige, komplizierte Teile wie Fadenführer für Textilmaschinen, Verschleißteile bei der Drahtherstellung und elektrokeramische Kleinteile, hauptsächlich aus Aluminiumoxidkeramik (30). Erst die Entwicklung von hochfester, nichtoxidischer Keramik, wie SiC und Si_3N_4, in Zusammenhang mit der Entwicklung der keramischen Hochtemperatur-Gasturbine, ließ das Interesse am keramischen Spritzgußverfahren wieder aufleben (31,32).

Die besonderen Vorteile der Spritzgußtechnik liegen in der Möglichkeit komplizierte Teile mit niedrigen geometrischen Toleranzen und besonderer Oberflächengüte herzustellen (33,34) und prädestinieren dieses Verfahren für die Formgebung einer keramischen Herzklappe. Als Nachteile sind der zeitaufwendige Ausheizprozeß des Plastifizierungsmittels und die hohen Formwerkzeugkosten zu nennen.

Der keramische Spritzgußprozeß ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus sinterbarem Pulver mit organischen Plastifizierungskomponenten zu einer homogenen, viskosen Masse erhitzt und mit hohem Druck in eine gekühlte, teilbare Metallform gepreßt wird. Beim

Abkühlen verfestigt sich die Masse zum Rohling und kann aus der Form entnommen werden. In einem oxidierenden Vorbrand wird der organische Plastifizierer unter Erhaltung der Form schonend ausgeheizt. Danach schließt sich ein übliches keramisches Hochtemperaturverfahren zur Dichtsinterung an.

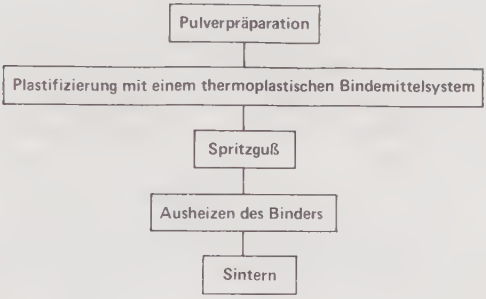


Abb. 4 Verfahrensschema des keramischen Spritzgußprozesses

Die Zusammensetzung des Plastifizierers besteht aus mehreren Komponenten (Abb.5), die sich in ein Dreistoffdiagramm Binder, Weichmacher und Gleitmittel einordnen lassen (35).

Als Binder werden aus wirtschaftlichen Gründen heute ausschließlich thermoplastische Kunststoffe wie Polystyrol, Polyvinylbutyral, Polyethylenoxid u.a., als Weichmacher zum Beispiel Phthalsäureester, Phenol u.a. und als Gleitmittel natürliche und synthetische Wachse verwendet. Duroplastische Kunststoffe erlauben wegen ihrer irreversiblen Aushärtung keinen Masserücklauf und werden deshalb in der Produktion nicht eingesetzt.

Thermoplastische Kunststoffe bestehen aus linearen oder verzweigten Makromolekülen, die aufgrund von sog. Nebenvalenzkräften örtlich

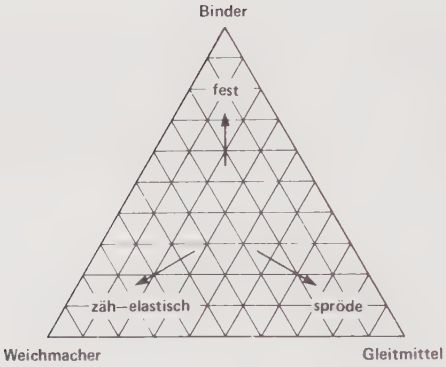


Abb. 5 Dreistoffdiagramm zur Veranschaulichung der zusammensetzungsabhängigen Eigenschaft des aus mehreren Komponenten bestehenden Plastifizierers (nach (35)).

parallel ausgerichtet sind, und somit zu einer kristallgitterähnlichen Struktur führen. Dieser "kristalline" Aufbau des Binders trägt zu einem Anstieg der Festigkeit und Formbeständigkeit des gespritzten Rohlings bei (36). Thermoplaste erweichen und fließen beim Erhitzen und behalten nach dem Abkühlen die ihnen bei höherer Temperatur gegebene Form. Bis zur Zersetzungstemperatur ist die Herabsetzung der Viskosität durch Temperaturerhöhung ein reversibler Vorgang.
Der Weichmacher dient als Lösungsmittel für den hochmolekularen, thermoplastischen Kunststoff. Über den Weichmacheranteil läßt sich während der Masseaufbereitung im Knetmischer die Viskosität steuern. Ein hoher Weichmacheranteil führt zu einer zähelastischen Plastifizierung und begünstigt das Entgraten und Nachbearbeiten im grünen Zustand.

Die Gleitmittel haben die Aufgabe, während des Spritzvorgangs die innere und äußere Reibung der Schmelze zu verringern. Unter innerer

Reibung versteht man den Widerstand bei Umordnungsvorgängen in der Schmelze, unter äußerer Reibung die Haftkräfte zwischen der Schmelze und den Maschinenteilen. Ein hoher Gleitmittelanteil gewährleistet ein wirtschaftliches Spritzgießen, er führt jedoch zu einem spröden Rohling (35).

Die Auswahl und Zusammenstellung der einzelnen Plastifizierungskomponenten erfolgt im Hinblick auf das Spritzverhalten und auf den Ausheizprozeß. Die Kombination mehrerer Komponenten mit verschiedenen Zersetzungtemperaturen gewährleisten ein breites Temperaturintervall beim Ausheizvorgang, der sich aus einem stetigen Zersetzungs- und Verdampfungsprozeß des Plastifizierers unter Erhaltung der Form des Rohlings zusammensetzt.

Der Erfolg der Anwendung des Spritzgußverfahrens hängt von der Menge und der homogenen Verteilung des Plastifizierers ab. Aus der Erfahrung des Trockenpressens von Pulvern ergibt sich, daß bei Drucken von 100 N/mm^2 bis 150 N/mm^2 Raumerfüllungen in der Größenordnung von 60% erreicht werden, 40 Vol.% wären dann durch organische Anteile auszufüllen. Unter Berücksichtigung der spezifischen Dichten des Feststoffs ρ_K und des Plastanteils ρ_{PL} kann der prozentuale Gewichtsanteil des Plastifierers abgeschätzt werden (37).

$$\text{Plastanteil in Gew.\%} = \frac{100 - V_K}{100 + V_K(\rho_K/\rho_{PL} - 1)} \cdot 100 \qquad (2)$$

V_K: Volumenanteil des keramischen Pulvers in %

Diese Abschätzung stellt jedoch nur einen Anhaltspunkt für die Plastifizierung dar, denn sowohl die Teilchenmorphologie als auch die Teilchengrößenverteilung nehmen Einfluß auf die Rheologie des Spritzgußvorgangs und können zu erheblichen Abweichungen der berechneten Zusammensetzung führen. Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit beschäftigt sich deshalb zur Auswahl geeigneter Ausgangsstoffe mit

Rohstoffuntersuchungen, die dann im Herstellungsverfahren als qualitätssichernde Maßnahmen Anwendung finden.

2.4.1 FUNKTIONSBESCHREIBUNG DER SPRITZGUSSMASCHINE

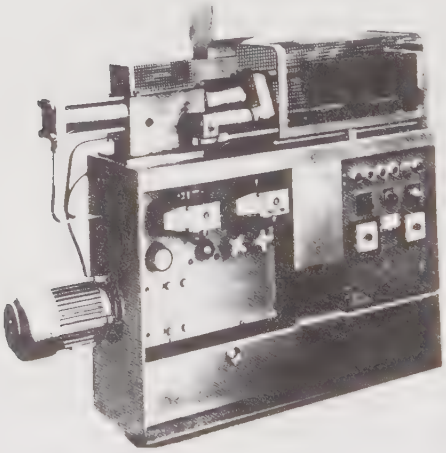


Abb. 6 Kolbenspritzgußmaschine R20VH der Fa.RICHTER

Nach gründlichen Überholungs- und Instandsetzungsarbeiten stand am INSTITUT FÜR GLAS UND KERAMIK eine Kolbenspritzgußmaschine R20VH der Fa. RICHTER (Abb. 6) mit senkrecht zur Trennebene der Form liegender Anspritzung zur Verfügung. Der Formschluß erfolgt durch ein hydraulisch bewegtes Kniehebelsystem mit einer Formschließkraft von 120 kN. Der maximale Spritzdruck beträgt 120 N/mm^2 bei einem Kolbendurchmesser von 24 mm. Der Spritzkolben wird über externe Heizbänder mit einer Heizleistung von 2 kW geheizt, und es können Spritztemperaturen bis 160°C eingestellt werden. Neben der Temperatur können noch die Schließ- und Spritzgeschwindigkeit, der Spritzdruck und die Nachdruckzeit geregelt werden.

2.4.2 SCHWINDUNG UND TOLERANZ

Das Spritzgußverfahren bietet in der keramischen Fertigung die Möglichkeit, auch bei komplizierten Formen Toleranzen von ± 1% einzuhalten (33). Aus der Definition der Brennschwindung S mit den Abmessungen vor L_R und nach L_G dem Brand

$$S = \frac{L_R - L_G}{L_R} \qquad (3)$$

folgt für die Fertigungstoleranz der Abmessungen nach dem Brand:

$$\frac{\Delta L_G}{L_G} = \pm\sqrt{\left(\frac{\Delta L_R}{L_R}\right)^2 + \left(\frac{S}{1-S}\right)\cdot\left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2} \qquad (4)$$

Die Fertigungstoleranz wird durch den relativen Fehler der Abmessungen vor dem Brand und durch die Schwankung der Brennschwindung bestimmt. Der erste Term beschreibt die Abweichungen zwischen den Abmessungen des Formwerkzeuges und denen des darin geformten Werkstückes. Um diesen Fehler klein zu halten, und auch um ein problemloses Entformen zu ermöglichen, muß die Druck- Temperatur- Zeit-Beziehung während der Formgebung konstant sein und so eingestellt werden, daß die Abkühlkontraktion des gespritzten Teils durch die Dekompression bei der Druckentlastung ausgeglichen wird. Im zweiten Term, der Schwankung der Brennschwindung, ist der Faktor S/1-S enthalten, der bei in der Praxis auftretenden Werten für S (10% < S < 30%) zwischen 1 und 4 liegt. Hieraus wird ersichtlich, daß eine möglichst kleine Schwindung angestrebt werden muß, um niedrige Fertigungstoleranzen zu erhalten.

Eine für die Praxis interessante Darstellung bedient sich einer Beziehung zwischen der linearen mittleren Gesamtschwindung S und der relativen Raumerfüllung ρ_0/ρ, wobei ρ_0 die auf anorganische Bestandteile reduzierte Gründichte und ρ die Dichte der gebrannten Keramik darstellen (38). Diese Funktion ist in Abb. 7 aufgetragen und zeigt als Parameter den erreichten prozentualen Anteil der theoretischen

Dichte ρ_{th}.

$$S = 1 - \sqrt[3]{\rho_0/\rho} \qquad (5)$$

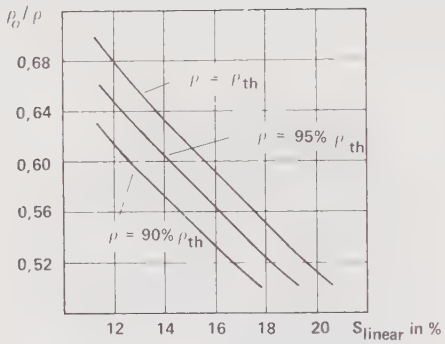


Abb. 7 Lineare Schwindung S_{linear} als Funktion der relativen Raumerfüllung ρ_0/ρ , wobei ρ_0 die auf anorganische Bestandteile reduzierte Gründichte und ρ die Dichte der gebrannten Keramik darstellen.

Setzt man zum Beispiel für die Gründichte ρ_0 = 58% und für die angestrebte porenfreie Keramik ρ = 100% ρ_{th}, so berechnet sich eine lineare Schwindung S = 16,6%. Um die Brennschwindung klein zu halten, muß ein möglichst hohes Feststoffvolumen im Spritzgußmedium angestrebt werden. Die ideale Dosierung liegt genau an der Grenze zwischen einem Feststoffgerüst mit Korn-Kornberührung und einem stark mit keramischem Pulver angereicherten Plastifizierer. Mit Rücksicht auf die Fließeigenschaften bei der Formgebung wird mit einem kleinen Volumenüberschuß des Plastifizierers gearbeitet (35). Eine weitere Voraussetzung für niedrige Fertigungstoleranzen ist eine isotrope Schwindung, die hauptsächlich von einer homogenen

Dichteverteilung im Rohling abhängt. Sowohl die Plastifizierungsmethode als auch die Prozeßparameter bei der Formgebung nehmen Einfluß auf die Dichteverteilung des Spritzlings. Grundsätzlich lassen sich vier Prozeßparameter unterscheiden:

- Temperatur der Spritzgußmasse
- Fließgeschwindigkeit
- Druck in der Form
- Abkühlgeschwindigkeit des Rohlings

Diese Prozeßparameter lassen sich durch folgende Maschinenparameter kontrollieren:

- Spritzzylindertemperatur
- Spritzdruck
- Kolbengeschwindigkeit
- Nachpreßdruck und Nachpreßdauer
- Geometrie und Temperatur des Formwerkzeuges

Bei der konstruktiven Auslegung des Formwerkzeuges sind bei der Ausführung des Anspritzkanals vor allem die Gesichtspunkte zu beachten, die eine gleichmäßige Fließfront sichern, als wesentliche Voraussetzung für eine homogene Dichteverteilung im Formling. Der Anspritzkanal darf keine Unebenheiten aufweisen, was wegen des hohen Verschleißes nicht immer gegeben ist und zum Festsitzen einer sonst leicht spritzbaren Masse führen kann (37).

2.4.3 RHEOLOGIE DES SPRITZGUSSVORGANGS

Das Fließverhalten keramischer Spritzgußmassen wird durch die Eigenschaften des Plastifizierers und des Feststoffs bestimmt. Der Einfluß des keramischen Pulvers auf die relative Viskosität η_r der Spritzgußmasse wird von FARRIS (39) folgendermaßen beschrieben:

$$\eta_r = (1 - V)^{-K} \qquad (6)$$

V ist der Volumenanteil des keramischen Pulvers und K stellt eine von der Korngrößenverteilung abhängige Konstante dar. Die Bezugsgröße für die relative Viskosität η_r ist die Viskosität des Plastifizierers ohne Füllstoff. In der Praxis liegt K zwischen 21 für monomodale und 3 für infinitmodale Korngrößenverteilungen. Abb. 8 zeigt einen Vergleich der berechneten relativen Viskosität für multimodale Systeme.

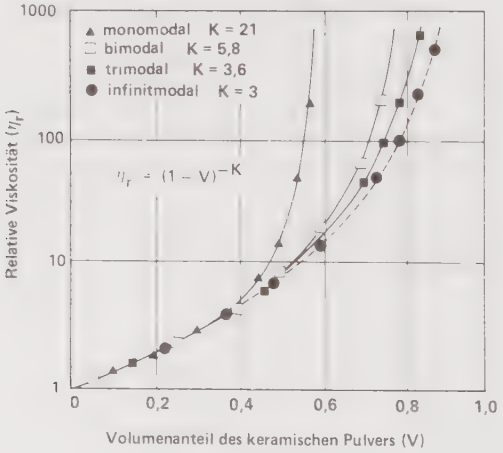


Abb. 8 Vergleich der berechneten relativen Viskosität für multimodale Systeme (nach (40)).

Hieraus kann man entnehmen, daß bei gleichem Volumenanteil des Feststoffs eine breite Korngrößenverteilung zu einer niedrigen Viskosität führt. Dies gilt allerdings erst für einen Feststoffvolumenanteil von über 50%, darunter ist die Viskosität der Spritzgußmasse unabhängig von der Korngrößenverteilung. Da jedoch wegen der Forderung nach geringen Schwindungstoleranzen ein möglichst hoher Feststoffanteil notwendig ist, wird die Korngrößenverteilung zu einer kritischen Variablen der Viskosität. Hinzu kommen noch die absolute Korngröße und die spezifische Oberfläche des Pulvers als wichtige Einflußgrößen. Die Morphologie der Teilchen muß so beschaffen sein, daß durch die Gleitmitteleigenschaft des Plastifizierers eine möglichst hohe Packungsdichte erreicht wird. Diese Forderung verlangt runde Teilchen (40).

Die Viskosität der Spritzgußmasse ist auch in starkem Maße von der Temperatur abhängig. Eine Temperaturerhöhung, die aber auf jeden Fall unter dem Zersetzungs- und Verdampfungsbereich des Plastifizierers liegen muß, begünstigt die Fließ- und Fülleigenschaften. Bei Spritzgußmassen tritt wegen des hohen Feststoffgehaltes mit starker Teilchenwechselwirkung eine große Abweichung vom Newtonschen Verhalten A (Abb. 9) auf (38).

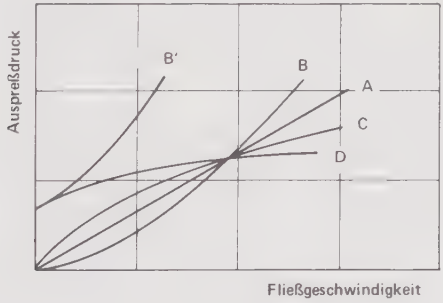


Abb. 9 Fließverhalten von Spritzgußmassen (nach (38)).

Dilatanzeffekte nach Kurve B und B^ zeigen unbrauchbare Spritzgußmassen an, während die Strukturviskosität nach Kurve C günstig ist, da solche Massen die Form gleichmäßig füllen und das Luftpolster vor sich herschieben. Eine merkliche Fließgrenze (Kurve D) bewirkt, daß in erweiterte Teile der Form die Masse als Faden aus der Einspritzdüse eindringt und danach erst zum Rohling zusammengequetscht wird, mit der Folge einer Texturbildung. Im Prinzip sollte eine möglichst niedrige Fließgrenze angestrebt werden, sodaß sich durch die hohe Fließgeschwindigkeit beim Einspritzen der Masse in die Form Turbulenzen ausbilden können, die zu einer weitgehenden Texturfreiheit des Formlings führen und die Grundlage für eine homogene Dichteverteilung und damit für eine isotrope Schwindung bilden (41).

3. ENTWICKLUNG EINER TANTAL-DOTIERTEN TITANDIOXIDSPRITZGUSSMASSE FÜR KÜNSTLICHE HERZKLAPPEN

Die Qualität eines keramischen Produktes hängt von den Rohstoffen und vom Herstellungsprozeß ab. Die Entwicklung einer Spritzgußmasse für künstliche Herzklappen beinhaltet neben einer reproduzierbaren Aufbereitung auch eine geeignete Auswahl der Rohstoffe.

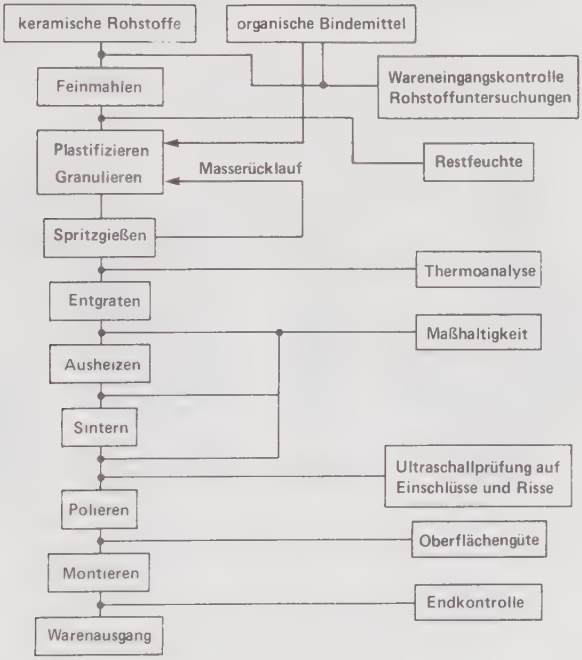


Abb. 10 Fertigungsablauf mit qualitätssichernden Kontrollen für die Herstellung keramischer Herzklappen mit dem Spritzgußverfahren.

Für die laufende Produktion ist die Eingangskontrolle der Rohstoffe eine wesentliche Voraussetzung für eine gleichbleibende Qualität der Produkte. Medizintechnische Erzeugnisse müssen gesetzlichen Vorschriften zur Patientensicherheit genügen. Eine Fehlerrückverfolgung bis zu den Rohstoffen muß durch eine lückenlose Dokumentation der qualitätssichernden Maßnahmen des gesamten Fertigungsablaufes gewährleistet sein.

3.1 ROHSTOFFUNTERSUCHUNGEN

Sowohl die keramischen Bestandteile als auch die temporären Plastifizierungsmittel zählen zu den Rohstoffen einer Spritzgußmasse. Zur Masseentwicklung einer leitfähigen Keramik durch Zugabe von Dotierstoffen gehören neben der Charakterisierung der keramischen Rohstoffe und ihres Sinterverhaltens auch die Untersuchung der Plastifizierungsmittel auf Verbrennungsrückstände, die die elektronischen Eigenschaften der Keramik beeinflussen können.

3.1.1 TEILCHENGRÖSSE UND MORPHOLOGIE

Die Teilchengröße und Morphologie der Ausgangspulver wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht; dadurch lassen sich verschiedene Pulver schnell und eindeutig unterscheiden.

Folgende TiO_2-Rohstoffe verschiedener Hersteller standen zur Verfügung: TiO_2 MERCK 808, TiO_2 KRONOS R 1053, TiO_2 KRONOS AEM, TiO_2 MURATA und TiO_2 DEGUSSA P25.

Das Anatas-Pulver MERCK 808 (Abb. 11) zeigt eine mittlere Teilchengröße von ca. 0,2 µm mit einer relativ gleichmäßigen Teilchengrößenverteilung und runder Kornform. Ein ähnliches Bild ergibt der Anatas KRONOS AEM, die mittlere Teilchengröße liegt auch hier bei ca. 0,2 µm.

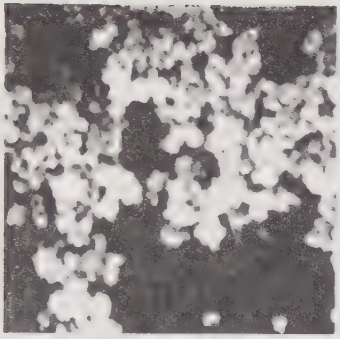


Abb. 11 TiO_2 MERCK 808

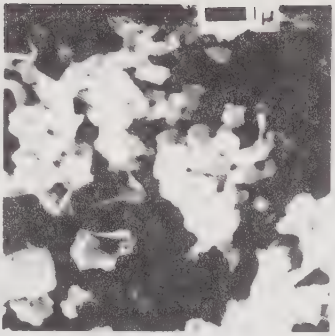


Abb. 12 TiO_2 KRONOS R1053

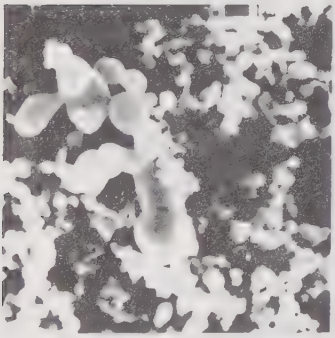


Abb. 13 TiO_2 MURATA

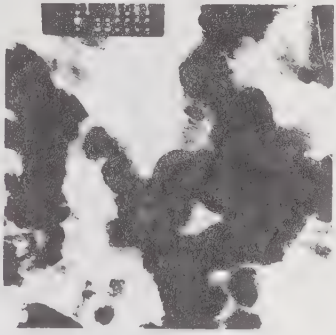


Abb. 14 TiO_2 DEGUSSA P25

Die mittlere Teilchengröße des reinen Rutil KRONOS R 1053 (Abb.12) liegt zwischen 1 µm und 2 µm, bei kantiger Teilchenform. Dies ist vermutlich auf eine Mahlbehandlung nach einem Calcinationsprozeß zurückzuführen.

Das MURATA-TiO_2 weist deutlich eine bimodale Kornverteilung auf, bei einer primären Teilchengröße unter 1 µm (80-90%), der Rest besteht aus bis zu 5 µm großen, kugelförmigen Agglomeraten (Abb.13).

Das DEGUSSA TiO_2 P25 (Abb.14) besitzt eine mittlere Teilchengröße von 30 nm, es ist also etwa zwei Größenordnungen kleiner als die anderen TiO_2-Pulver. Die Aufnahme erfolgte wegen der besseren Auflösung in einem Transmissionselektronenmikroskop. Die Teilchenform kann als kugelig bezeichnet werden.

Das Ta_2O_5-Pulver MERCK 12505 (Abb.15) liegt in Form großer Agglomerate bis ca. 50 µm vor. Um mit diesem Pulver als Dotiermaterial eine homogene Verteilung im TiO_2-Gitter zu erreichen, ist ein agglomeratzerstörender Mahlprozeß notwendig. Ein ähnliches Bild liefert das Ta_2O_5 FLUKA 86300.

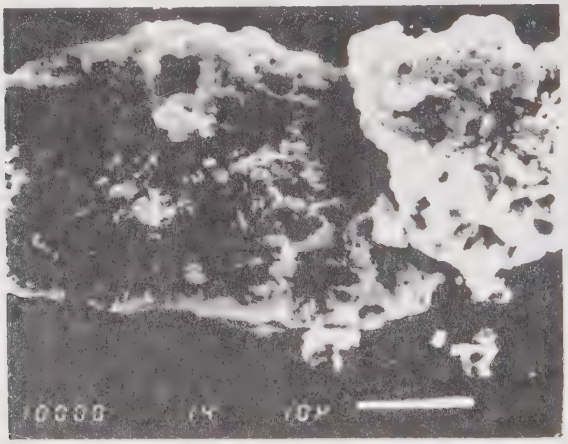


Abb. 15 · Ta_2O_5 MERCK 12505

Die Abb.16 zeigt ein für den Spritzguß aufbereitetes Ta-dotiertes TiO_2-Pulver (MURATA). Die Ausgangspulver wurden 60 Stunden gemeinsam in Isopropanol mit TiO_2-Mahlkörpern gemahlen. Die mittlere Korngröße liegt bei ca. 1 μm, die Teilchen sind abgerundet und bilden ein agglomeratfreies Pulver.

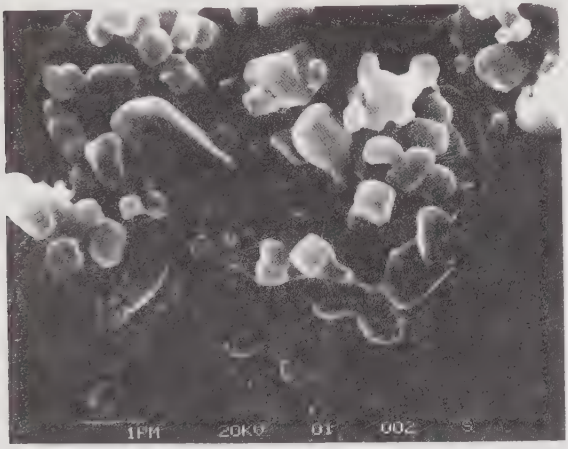


Abb. 16 Für den Spritzgußprozeß aufbereitetes, mit 0,25 Mol% Ta_2O_5 dotiertes TiO_2-Pulver (MURATA).

3.1.2 TEILCHENGRÖSSENVERTEILUNG

Die Teilchengrößenverteilung des keramischen Pulvers beeinflußt die Viskosität der Spritzgußmasse. Bei einem Feststoffgehalt von über 50 Vol.% sollte zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften eine möglichst breite Korngrößenverteilung angestrebt werden (40).

Die Teilchengrößenverteilung der verschiedenen TiO_2-Ausgangspulver wurde mit einem Lasergranulometer CILAS 715 untersucht. Das Analyseverfahren besteht in der Durchstrahlung des in einer Flüssigkeit dispergierten Pulvers mit kohärentem Laserlicht, das an den Pulverteilchen gebeugt wird und sich zu einem komplexen Beugungsbild überlagert. Aus der Lichtintensitätsverteilung in der Beobachtungsebene läßt sich die Teilchengrößenverteilung des Pulvers in der Suspension ableiten. Die Intensitätsverteilung des Beugungsbildes wird mit einem aus 16 konzentrischen Zonen bestehenden, lichtempfindlichen Detektor erfaßt und in eine normierte Volumenverteilung im Bereich von 1 µm bis 196 µm umgerechnet. Der Nachteil dieses Verfahrens ist die Erfassung einer Größenverteilung, die entweder aus Agglomeraten oder primären Teilchen bestehen kann. Durch eine Ultraschallbehandlung läßt sich bei agglomerierten Pulvern die Auflösung von Agglomeraten durch eine Verschiebung der Verteilungsfunktion zu einem kleineren mittleren Teilchendurchmesser beobachten. Auch dem Dispergiermittel zugesetzte, oberflächenaktive Substanzen können zu einer Veränderung der gemessenen Verteilung führen (42).

In Abb.17 sind die Teilchengrößenverteilungen von vier TiO_2-Pulvern dargestellt. Die rechnerische Extrapolation der Meßkurven von 1 µm nach 0,1 µm läßt keine Aussage über die wahre Teilchengrößenverteilung unter 1 µm zu, da hier die Grenzen des Auflösungsvermögens durch das Laserlicht überschritten sind. Der Extrapolation liegt außerdem die Annahme zugrunde, daß kein Teilchen der Größe unter 1 µm auftritt, was sicher nicht der Realität entspricht.

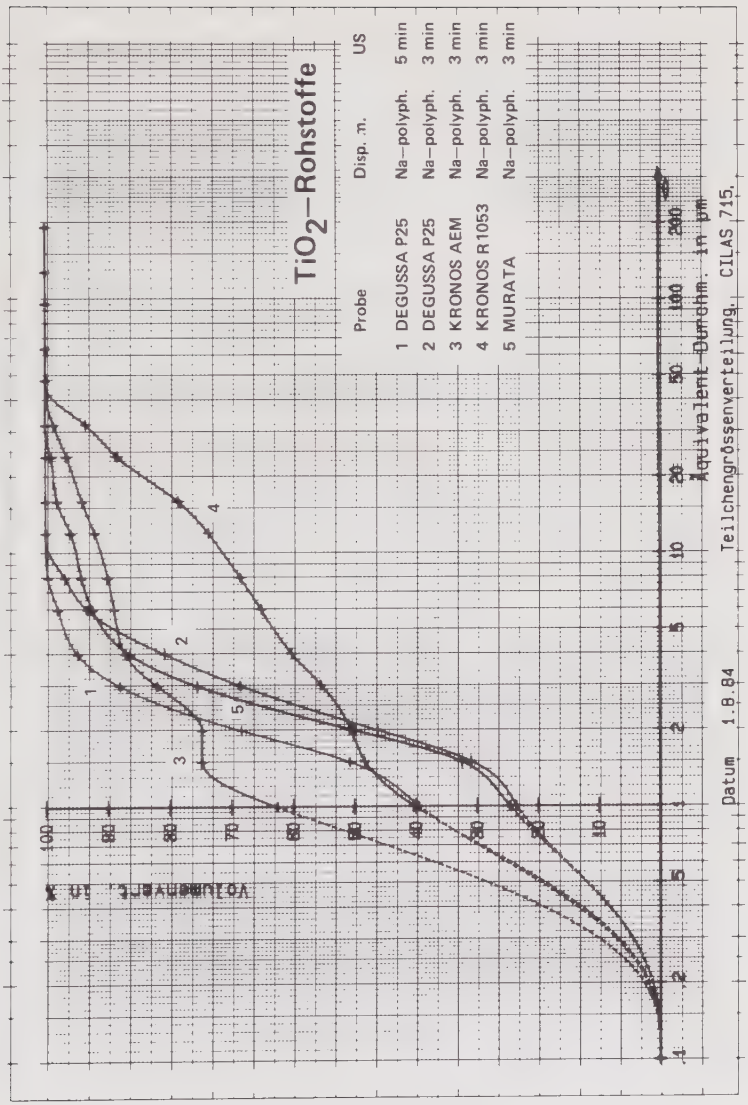


Abb. 17 Teilchengrößenverteilung verschiedener TiO_2-Rohstoffe

Die Verteilungsfunktion des TiO_2 DEGUSSA P25 stellt nicht die primären Teilchengrößen, sondern die von Agglomeraten dar. Nach TEM-Untersuchungen beträgt die mittlere Teilchengröße ca. 30 nm und ist vom Lasergranulometer nicht erfaßbar. Die Agglomeratbildung wird durch eine längere Behandlung mit Ultraschall durch eine Verschiebung der Verteilungsfunktion zu kleineren Äquivalentdurchmessern bestätigt.

Ähnliches gilt auch für das MURATA TiO_2, dessen Teilchengrößenverteilung eine mittlere Korngröße von 2 µm angibt, obwohl nach REM-Aufnahmen die mittlere Teilchengröße unter 1 µm liegt. Auch in diesem Fall ist eine Verfälschung der Meßergebnisse auf die Agglomeratbildung zurückzuführen.

Bei dem TiO_2 KRONOS R 1053 fällt im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Pulvern eine breitere Kornverteilung bis ca. 50 µm durch eine geringere Steigung der Kurve auf. Der mittlere Teilchendurchmesser liegt jedoch wie beim MURATA TiO_2 bei ca. 2 µm.

Die Teilchengrößenverteilung des TiO_2 KRONOS AEM läßt erkennen, daß ca. 60 Vol.% der Partikel kleiner als 1 µm sind, in den restlichen 40 Vol.% sind jedoch auch Teilchen bis ca. 50 µm Durchmesser enthalten. Das Plateau zwischen 1,5 µm und 2,0 µm läßt sich nicht interprätieren, da ein Fehlen der Teilchengröße 2 µm kaum vorstellbar ist.

Aus diesen Untersuchungen wird deutlich, daß bei Pulvern mit einem Feinanteil unter 1 µm die Teilchengrößenverteilung durch Agglomeratbildung verfälscht wird, wobei auch eine Ultraschalldispersion nicht zu einer vollständigen Zerstörung der Agglomerate führt, sodaß für eine Beurteilung feiner Pulver hinsichtlich Größenverteilung und Morphologie elektronenmikroskopische Aufnahmen eine notwendige Ergänzung darstellen.

3.1.3 PHASENBESTAND

Synthetische TiO_2-Pulver liegen in den zwei Modifikationen Anatas oder Rutil oder als Mischung aus beiden vor. Nach dem Sintern tritt irreversibel nur noch die Rutilphase auf. Eine mit einer Dichteänderung verbundene Phasenumwandlung während des Sintervorgangs nimmt Einfluß auf das Schwindungsverhalten.

Der Phasenbestand der Ausgangspulver wurde mit einem Röntgendiffraktometer NORELCA PHILIPS PW (CuK_α -Strahlung, λ = 1,5405 Å, Ni-Filter, 40 kV, 20 mA, 2^o-Blenden) im Bereich $20^o \leq 2\theta \leq 70^o$ bestimmt. Die θ-Werte der Peaks wurden nach der Bragg'schen Gleichung

$$n\lambda = 2\, d \sin\theta \qquad (7)$$

in d-Werte umgerechnet und mit Hilfe der ASTM-Kartei identifiziert.

TiO_2 MERCK 808 und TiO_2 KRONOS R 1053 bestehen zu 100% aus Anatas (Abb.18). TiO_2 KRONOS R 1053 ist ein reiner Rutil (Abb.19). TiO_2 DEGUSSA P25 liegt überwiegend als Anatas vor, nach Herstellerangaben zu 95% Anatas und 5% Rutil (Abb.20). TiO_2 MURATA zeigt ebenfalls beide Phasen, allerdings überwiegend Rutil (ca.85%). Nach einer Calcination bei 900^oC über 6 Stunden ist bei einem mit Ta-dotiertem MURATA TiO_2 die Phasenumwandlung noch nicht abgeschlossen, es sind neben den Ta_2O_5-Peaks auch noch Anatas-Peaks zu erkennen (Abb.21).

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ließ sich auch an Ta_2O_5-dotierten TiO_2-Sinterkörpern der Einbau der Ta-Ionen ins Gitter nachweisen. Die in der Pulvermischung sichtbare Ta_2O_5-Phase tritt im Sinterkörper nicht mehr auf, es ist nur noch die Rutil-Phase zu erkennen.

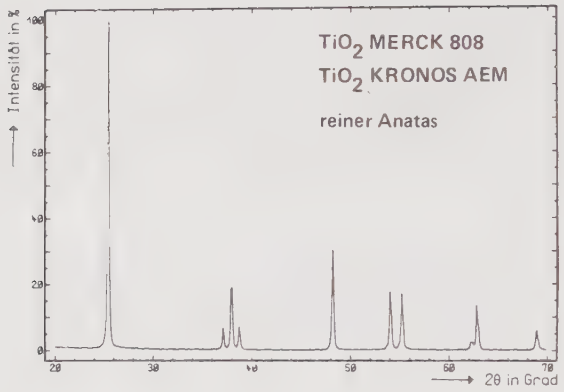


Abb. 18 Die Röntgendiffraktometeraufnahmen von TiO_2 MERCK 808 und KRONOS AEM zeigen das Vorliegen der reinen Anatas-Phase.

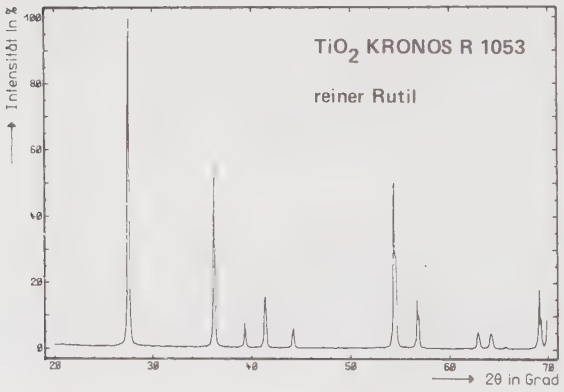


Abb. 19 TiO_2 KRONOS R1053 liegt in der Rutil-Phase vor.

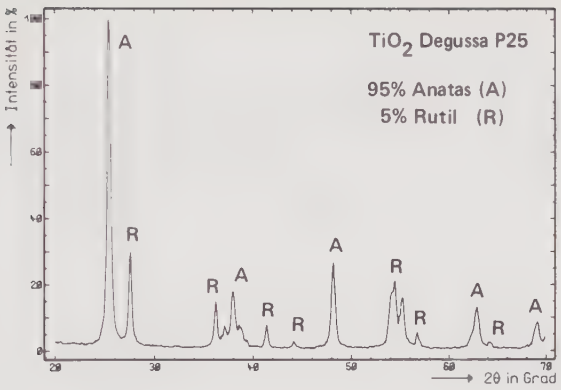


Abb. 20 Der Phasenbestand des TiO_2 DEGUSSA P25 setzt sich aus Anatas und Rutil zusammen.

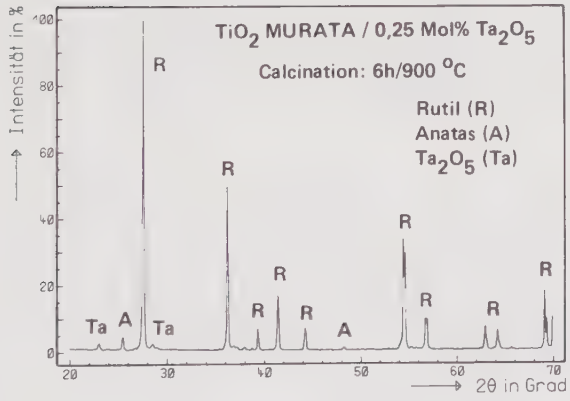


Abb. 21 Ein bei 900°C calciniertes, mit 0,25 Mol% Ta_2O_5 dotiertes MURATA TiO_2 zeigt neben der Rutil-Phase noch geringe Anteile an Anatas und die Ta_2O_5-Phase.

3.1.4 SPEZIFISCHE OBERFLÄCHE

Für die Plastifizierung einer Spritzgußmasse mit gleichbleibender Viskosität ist eine geringe Schwankung der spezifischen Oberfläche der Ausgangspulver anzustreben; daher ist als Eingangsuntersuchung für die keramischen Rohstoffe die Messung der spezifischen Oberfläche eine wichtige Kontrollgröße für eine eingestellte Dosierung des Plastifizierers.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist eine genaue und einfache Routineuntersuchung in keramischen Labors und wurde mit einem AREA-METER der Fa. STRÖHLEIN durchgeführt. Das Meßprinzip besteht in einer Differenzdruckmessung zwischen zwei mit gasförmigem Stickstoff gefüllten, volumengleichen Gefäßen, wobei das eine Gefäß die zu untersuchende Probe enthält. Beim Eintauchen beider Behälter in flüssigen Stickstoff wird an der Probenoberfläche eine Monoschicht Stickstoff adsorbiert, und aus dem Druckverlust ergibt sich die adsorbierte Stickstoffmenge. Hieraus und aus dem Flächenbedarf eines Stickstoffmoleküls läßt sich die Probenoberfläche mit Hilfe der BET-Isotherme berechnen.

$$\frac{p}{n(p_o - p)} = \frac{1}{n_m b} + \frac{b - 1}{n_m b} \cdot \frac{p}{p_o} \qquad \text{(BET-Isotherme)} \quad (8)$$

n_m : Anzahl der Stickstoffmoleküle bei monomolekularer Belegung
n : Anzahl der Stickstoffmoleküle beim Gleichgewichtsdruck
p : Gleichgewichtsdruck
p_o : Sättigungsdampfdruck bei der Meßtemperatur

$$b = \exp (\Delta H_1 - \Delta H_2)/RT \qquad (9)$$

ΔH_1 : Adsorptionsenthalpie der ersten Adsorptionsschicht
ΔH_2 : Kondensationsenthalpie des adsorbierten Gases

n_m und b werden beim Auftragen von $p/n(p_o - p)$ gegen p/p_o über die

Steigung und den Ordinatenabschnitt graphisch ermittelt.

Für die verwendeten Ausgangspulver lieferte die Bestimmung der spezifischen Oberfläche folgende Werte:

TiO_2 DEGUSSA P25	43,61 m^2/g
TiO_2 MURATA	2,82 m^2/g
TiO_2 KRONOS R 1053	2,96 m^2/g
TiO_2 MERCK 808	7,62 m^2/g

Die beiden in der keramischen Fertigung verwendeten TiO_2-Pulver (TiO_2 MURATA und TiO_2 KRONOS R 1053) haben trotz unterschiedlicher Teilchengrößenverteilung nahezu die gleiche spezifische Oberfläche.

Die spezifische Oberfläche kann auch aus der Teilchengrößenverteilung unter Annahme kugelförmiger Partikel berechnet werden. Ein Vergleich dieser Werte mit den gemessenen läßt erkennen, daß die berechneten Werte erheblich zu klein sind.

Aus der Teilchengrößenverteilung berechnete spezifische Oberflächen:

TiO_2 DEGUSSA P25	1,93 m^2/g
TiO_2 MURATA	1,27 m^2/g
TiO_2 KRONOS R 1053	1,52 m^2/g

Daraus wird ersichtlich, daß die mit dem Lasergranulometer bestimmte Teilchengrößenverteilung zu größeren Partikeldurchmessern verschoben ist und nicht zur Berechnung der spezifischen Oberfläche herangezogen werden darf.

3.1.5 DILATOMETERSINTERN ZUR BEURTEILUNG DER SINTERKINETIK VERSCHIEDENER TiO_2-PULVER

Für reproduzierbare Sinterergebnisse ist ein gleichmäßiger Schwindungsverlauf wegen der hohen Anforderungen an die Herstellung einer keramischen Herzklappe anzustreben. Sinterversuche im Dilatometer leisten zur Auswahl geeigneter TiO_2-Pulver wertvolle Hilfe, da sich hiermit die gesamte Sinterkinetik und eventuell ablaufende Phasenumwandlungen erfassen lassen.

Unter den TiO_2-Modifikationen Brookit, Anatas und Rutil ist der Rutil die thermodynamisch stabile Phase. Die synthetischen Pulver bestehen entweder aus Anatas oder Rutil. Beim Erhitzen wandelt sich Anatas bei Temperaturen über 800°C irreversibel in Rutil um (43), wobei die Umwandlungstemperatur stark von den Pulvereigenschaften abhängt, sodaß für sehr feine Pulver aufgrund des stark gestörten Gitters niedrigere Umwandlungstemperaturen gemessen werden. Außerdem ist bei der Umwandlung von Anatas in Rutil wegen des Dichteunterschiedes von ca. 10% (ρ_{Anatas} = 3,87 g/cm^3, ρ_{Rutil} = 4,26 g/cm^3) mit einer erhöhten Schwindung im Bereich der Phasenumwandlung zu rechnen.

Zur Bestimmung des Schwindungsverlaufes in Abhängigkeit von der Temperatur wurden Preßlinge von fünf verschiedenen TiO_2-Ausgangspulvern in einem Dilatometer der Fa. NETSCH mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit von 5°C/min bis T_{max} = 1400°C erhitzt. In Abb. 22 sind die Dilatometerkurven der verschiedenen TiO_2-Preßlinge dargestellt. Die absoluten Längenänderungen sind allerdings nicht vergleichbar, da die Preßlinge nicht die gleiche Ausgangslänge hatten.

Folgende, durch Diffraktometeraufnahmen charakterisierte Pulver (siehe 3.1.3), wurden isostatisch zu Stäbchen gepreßt:

TiO_2 KRONOS AEM	100% Anatas
TiO_2 DEGUSSA P25	95% Anatas, 5% Rutil
TiO_2 MURATA	85% Rutil, 15% Anatas
TiO_2 MERCK 808	100% Anatas
TiO_2 KRONOS R 1053	100% Rutil

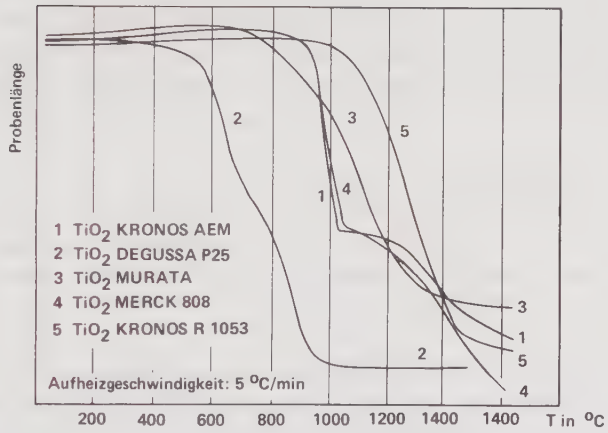


Abb. 22 Die Dilatometerkurven verschiedener TiO_2-Pulver geben Auskunft über die Sinterkinetik und eventuell ablaufende Phasenumwandlungen, die den Sinterprozeß beeinflussen.

Aus Abb. 22 ist zu entnehmen, daß die beiden reinen Anatas-Proben MERCK 808 und KRONOS AEM ihre Schwindung auch nach längerer Haltezeit noch nicht beendet haben. Die Ursache hierfür liegt in einer plastischen Deformation der Proben durch den Anpreßdruck der Feder des induktiven Wegaufnehmers und ist auf die Anwesenheit einer Glasphase zurückzuführen, die mit Röntgenfluoreszenzmessungen als Phosphatglas bestimmt werden konnte und auf Phosphatverunreinigungen aus dem Herstellungsprozeß zurückzuführen ist. Der Schwindungs-

verlauf der beiden Anatas-Preßlinge ist sehr ähnlich, charakteristisch ist der Knick in den Schwindungskurven bei ca. 1050°C. Der steile Kurvenverlauf zwischen 900°C und 1050°C entsteht aus der Überlagerung der Phasenumwandlung Anatas - Rutil, die als exotherme Reaktion verläuft (44), und der beginnenden Verdichtung durch den Sinterprozeß. Der Knick in der Kurve deutet auf das Ende der Phasenumwandlung hin, mit anschließender Stagnation der Verdichtung, da zur Fortsetzung des Sinterprozesses die notwendige Aktivierungsenergie erst durch weitere Aufnahme von thermischer Energie aufgebracht werden muß.

Aus der Änderung der Kurvensteigung der TiO_2-Proben mit Anatas- und Rutilphasen (TiO_2 DEGUSSA P25 und TiO_2 MURATA) ist die Phasenumwandlung ebenfalls noch zu erkennen, jedoch nicht so ausgeprägt als bei den reinen Anatas-Proben. Beim TiO_2 P25 ist die Umwandlung aufgrund der Feinheit des Pulvers schon bei ca. 750°C abgeschlossen.

Der reine Rutil KRONOS R 1053 zeigt einen völlig gleichmäßigen Schwindungsverlauf ab 1000°C als Folge des Sinterprozesses ohne Änderung der Schwindungsgeschwindigkeit, da keine Phasenumwandlung auftritt.

Aufgrund der Sintereigenschaften der untersuchten TiO_2-Pulver scheiden im Hinblick auf einen keramischen Fertigungsprozeß die beiden Anatas-Pulver KRONOS AEM und MERCK 808 als Ausgangsrohstoffe aus. Die Phosphatverunreinigung in Zusammenhang mit der Ausbildung einer Glasphase und der unstetige Schwindungsverlauf durch die Phasenumwandlung lassen die Herstellung einer hochwertigen Rutilkeramik für künstliche Herzklappen nicht zu. Die anderen drei TiO_2-Pulver sind bezüglich ihres Schwindungsverhaltens grundsätzlich als Ausgangsrohstoffe geeignet.

3.1.6 UNTERSUCHUNG DES PLASTIFIZIERERS AUF VERBRENNUNGSRÜCKSTÄNDE

Der Plastifizierer muß als temporäres Hilfsmittel beim Ausheizprozeß rückstandslos verbrennen, da anorganische Verunreinigungen als Dotierung die elektronischen Eigenschaften der Rutilkeramik beeinflussen können. Durch eine Glühverlustbestimmung in einem Platintiegel bei 1000°C in oxidierender Atmosphäre konnte bei dem Plastifizierungsmedium SILIPLAST TP 6000 eine rückstandsfreie Verbrennung festgestellt werden. Flammenspektroskopisch ließen sich auch keine Spuren von Alkali-Ionen nachweisen.

3.2 PULVERPRÄPARATION

Die Pulverpräparation dient zur Vorbehandlung eines sinterbaren Rohstoffes. Durch Zusatz von Dotierungselementen können die elektronischen und mechanischen Eigenschaften der Keramik verändert werden. Mahlprozesse steigern durch eine Erhöhung der Versetzungsdichte im Korn und eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche die Sinteraktivität des Pulvers, und führen zu einer höheren Dichte der Keramik.

Folgende Forderungen müssen von einem Mahlprozeß, der auch die Einbringung eines Dotiermaterials in oxidischer Form zur Aufgabe hat, erfüllt werden:

1. Ausreichende Mahlwirkung zur Steigerung der Sinteraktivität der Pulvermischung.
2 Keine Verunreinigung durch den Mahlprozeß, die eine Kompensation der Dotierungswirkung verursacht.
3. Homogene Verteilung der Dotierung im Rutil-Grundmaterial.

Die Verwendung von Polyethylenkugelmühlen mit Aluminiumoxid Mahlkörpern und Isopropanol als Mahlmedium führte durch den unvermeid-

lichen Mahlkugelabrieb, der bei einer Mahldauer von 60 Stunden ca. 1 Gew.% betragen kann, zu einer 3-wertigen Akzeptordotierung der Rutil-Masse, wodurch die mit 5-wertigen Tantal-Ionen erzeugte Donordotierung kompensiert wurde, und nach dem Sintern den Verlust der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge hatte.

Als Ursache dafür ist eine hohe Diffusionsrate von Kationen mit einem Radius < 0.7 Å über Zwischengitterplätze des TiO_2-Gitters anzusehen, die von YAN und RHODES (45) für Al^{3+} -Ionen (Ionenradius 0,50 Å) zu $D = 2 \times 10^{-7}$ cm^2/s bestimmt wurde. Im Vergleich dazu diffundieren die Ta^{5+} -Ionen wegen des mit den Ti^{4+} -Ionen identischen Radius von 0,68 Å und der höheren Ladung wesentlich langsamer, sodaß bei der Anwesenheit von Al^{3+} -Ionen diese bevorzugt eingebaut werden.

Dieses Problem ließ sich mit einer von der Fa. STETTNER freundlicherweise zur Verfügung gestellten Laborschwingmühle mit ZrO_2-Mahlkörpern umgehen, da Zirkonoxidionen wegen ihres Ionenradius von 0,80 Å nicht über Zwischengitterplätze ins TiO_2-Gitter diffundieren und sich auch durch ihre Wertigkeit +4 gegenüber der Donordotierung neutral verhalten.

Der Einfluß des Mahlkörperabriebs auf die Leitfähigkeit der Rutilkeramik ist damit geklärt, es bleibt die Frage nach einem für den Spritzgußprozeß geeigneten Mahlprozeß offen. Aus der Literatur (40) ist bekannt, daß die abgerundete Form der in der Kugelmühle gemahlenen Teilchen das Fließverhalten beim Spritzguß verbessert, während die in der Schwingmühle präparierten Pulver aus kantigen Kristalliten bestehen und durch eine gegenseitige Verzahnung die Viskosität erhöhen.

Damit ergibt sich, daß der Kugelmahlprozeß unter Verwendung von selbst hergestellten TiO_2-Zylindern als Mahlkörper die beste Lösung des Abriebproblems darstellt. Das Mahlmedium Isopropanol wird nach einer Mahldauer von 60 Stunden im Rotationsverdampfer abdestilliert,

sodaß es erneut verwendet werden kann. Der Polyethylenabrieb des Mahlgefäßes läßt sich bei 450°C im Umlufttrockenschrank ausbrennen. Für die Granulation des Pulvers wurde ein Sieb der Maschenweite 1,25 mm verwendet.

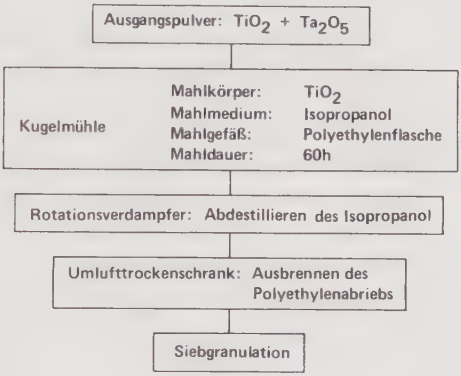


Abb. 23 Pulveraufbereitung für den keramischen Spritzgußprozeß

3.3 PLASTIFIZIERUNG MIT EINEM THERMOPLASTISCHEN BINDEMITTELSYSTEM

Für die Masseplastifizierung mit einer thermoplastischen Kunststoff-Wachs-Mischung als Bindemittelsystem sind zwei verschiedene Aufbereitungsvarianten geeignet.
Das erste Verfahren, das auch in der keramischen Produktion Anwendung findet, ist durch die mehrstündige Homogenisierung aller Ausgangsmaterialien in einem beheizbaren Knetmischer bei Temperaturen oberhalb der Wachsschmelzpunkte gekennzeichnet.
Im zweiten Verfahren wird die Spritzgußmasse durch Einrühren des

Feststoffs in eine dünnflüssige Lösung des Plastifiziers mit anschließender Abdestillation des Lösungsmittels gewonnen. Diese Methode eignet sich besonders zur Herstellung von Spritzgußmassen im Labormaßstab.

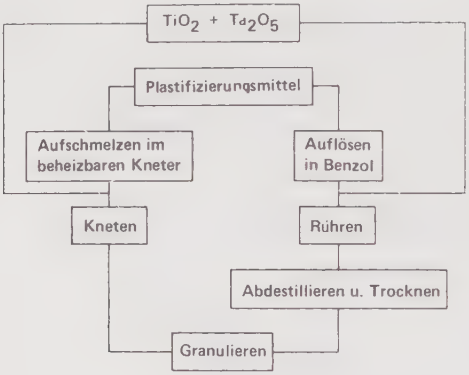


Abb. 24 Aufbereitungsvarianten für thermoplastische, keramische Spritzgußmassen.

3.3.1 PLASTIFIZIERUNG MIT EINEM BEHEIZBAREN KNETMISCHER

Die Entwicklung der Ta_2O_5-dotierten TiO_2-Spritzgußmasse wurde bei der Fa.ALCERAM und am INSTITUT FÜR GLAS UND KERAMIK durchgeführt.

Bei der Fa. ALCERAM stand ein wasserbeheizter 1,5 l Laborknetmischer mit zwei ineinandergreifenden, langsam laufenden Knetorganen, die hohe Scherkräfte auf die Masse ausüben, zur Verfügung. Als Plastifizierungsmittel wurde bei ALCERAM ein für die eigene Produktion zusammengestelltes thermoplastisches Bindemittelsystem verwendet.

Es enthielt folgende Komponenten:

Binder	: Polyethylenoxid	$+O\text{-}CH_2\text{-}CH_2+_n$
Weichmacher	: Butyldiglykol	
	Phenol	
Gleitmittel	: Hartparaffin SH 105	
	Hoechst Wachs E 321	
	Hoechst Wachs FL	
	Hoechst Wachs E	
	Bienenwachs Merck DAP 7	
	Polyamid Versamid (Fa. SCHERING)	
Formentrennmittel	: Silikonöl 100cp	

Nach der Einlage des Plastifizierers und des keramischen Rohstoffes in den auf 100°C erhitzten Knetmischer wird die Spritzgußmasse mehrere Stunden gemischt. Um eine agglomeratfreie, homogene Masse auch bei hohen Feststoffgehalten zu gewährleisten, ist eine gute Benetzbarkeit der Pulverteilchen Voraussetzung. Eine Benetzung des Knetwerkzeuges durch den Plastifizierer darf jedoch nicht auftreten, da sonst durch Hängenbleiben der Masse an den Knetarmen und Wandungen eine homogene Durchmischung ausgeschlossen ist. Nach dem Abschalten der Heizung bei weiterlaufendem Knetwerk verfestigt sich die Masse und wird gleichzeitig granuliert.

Bei ALCERAM wurden vier Versätze plastifiziert und in eine in der Produktion bewährte Fadenführerform gespritzt, um an diesen Teilen qualitätssichernde Untersuchungen vorzunehmen. Dabei sollten die Dichte, Oberflächengüte, Festigkeit und Leitfähigkeit für die Prozeßentwicklung festgelegt werden.

Während der Plastifizierungsversuche stellte sich heraus, daß neben der Pulverpräparation auch die Zusammensetzung und Dosierung der Bindemittelkomponenten in Zusammenhang mit der Prozeßführung beim Plastifizieren und Ausbrennen von entscheidendem Einfluß auf die oben definierten Qulitätsmerkmale sind. Die bei ALCERAM herge-

stellten Spritzgußteile waren nach dem Brand verbogen oder hatten Risse. Weder beim Betriebsbrand im Tunnelofen noch beim Laborbrand bis 1450°C trat eine homogene Schwarzfärbung auf, die Teile blieben hellbeige, teilweise mit grauen Flecken, und zeigten keine elektrische Leitfähigkeit.

Für die weitere Masseentwicklung ließen sich folgende Erkenntnisse gewinnen:

1. Genaue Dosierung des Plastifizierers, da eine Überplastifizierung verbunden mit einem zu schnellen Ausheizprozeß zu verbogenen Teilen mit Rißbildung führt.

2. Homogene Aufbereitung der Spritzgußmasse zur Vermeidung einer Fleckenbildung in der Keramik.

3. Keine Verwendung von Al_2O_3-Mahlkörpern, da Aluminiumionen zur Kompensation der Tantal-Dotierung und damit zum Verlust der elektrischen Leitfähigkeit führen.

Auch eine Verunreinigung mit Alkali-Ionen muß verhindert werden, da dies zu einer Glasphasenbildung an den Korngrenzen und damit zu einer Erhöhung des spezifischen Widerstandes führen kann. Bei zwei der verwendeten Plastifizierungskomponenten (HOECHST Wachs E 321 und HOECHST Wachs FL) ließ sich mit Hilfe der Flammenspektroskopie durch eine intensive Gelbfärbung der Flamme Natrium nachweisen.

Alle weiteren Plastifizierungsversuche wurden aufgrund dieser Erfahrungen am INSTITUT FÜR GLAS UND KERAMIK durchgeführt. Für diesen Zweck wurde ein Knetmischer der Fa. ERWEKA mit einer elektrischen Heizung und mit einem stärkeren Motor ausgerüstet. Im Rahmen der Vorversuche, die neben der Erprobung des Kneters und eines neuen, alkalifreien, thermoplastischen Spritzgußmediums der Fa. ZSCHIMMER & SCHWARZ auch das Einfahren der Spritzgußmaschine mit einem neuen Stäbchenwerkzeug vorsah, wurden die keramischen Rohstoffe im Anlie-

ferungszustand ohne Dotierstoffzugabe verwendet. Um eine breitere Kornverteilung zu erreichen, wurde eine Mischung aus drei TiO_2-Rohstoffen eingesetzt.

Versatz A : TiO_2 R 1053 (Fa.KRONOS)
TiO_2 808 (Fa.MERCK)
TiO_2 P 25 (Fa.DEGUSSA) 10 Gew.% (Feinanteil)
SILIPLAST TP 6000 (Schmelzpunkt: $102^oC \pm 2^oC$
Dichte (20^oC): 0,92 g/cm^3)
DBP
Oktanol } 3,4 Gew.%

$\sum$ Plast = 14,6 Gew.% $\hat{=}$ ca. 44 Vol.%

Zur besseren Benetzung des Pulvers wurden die Weichmacher Dibutylphthalat (DBP) und Oktanol, die beide Lösungsmittel für SILIPLAST TP 6000 darstellen, während des Mischvorganges zugegeben. Im Hinblick auf das Ausbrennverhalten wurde eine Mischung aus zwei organischen Lösungsmitteln mit verschiedenen Siedepunkten gewählt, um das Temperaturintervall für die Verdampfung zu vergrößern und somit einer Rißbildung vorzubeugen.

Siedepunkte : DBP b.p. = 340^oC
1-Oktanol b.p. = $194,4^oC$

Mit dem Versatz A ließ sich die Zielsetzung der Vorversuche erreichen; es konnten Biegebruchstäbchen hergestellt werden, die nach dem Brand folgende Werte für Schwindung und Dichte erzielten:

Gesamtschwindung S = 14,7% ± 1%
Dichte ρ = 93,0% ρ_{th} ± 1%

Die mangelnde konstruktive Festigkeit des Kneters, die schon nach kurzer Betriebszeit zu starken Abnutzungserscheinungen des Getriebes führte, ließ jedoch weitere Plastifizierungsversuche mit diesem

Kneter nicht sinnvoll erscheinen, sodaß für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit geplante Entwicklung die Benzolmethode eingeführt wurde und im Folgenden beschrieben wird.

3.3.2 PLASTIFIZIERUNG NACH DER BENZOLMETHODE

Dieses Verfahren, das auf der Löslichkeit aller Plastifizierungskomponenten in einem Lösungsmittel beruht, bietet unter Laborbedingungen den Vorteil, daß auch kleinere Einwaagen plastifiziert werden können als im Knetmischer, und daß nach kurzer Mischzeit eine sehr gute Homogenität der Spritzgußmasse erreicht wird. Das Lösungsmittel sollte eine Extraktionstemperatur unterhalb der Erweichungstemperatur des Plastifizierers besitzen und es darf die Eigenschaften des Bindemittelsystems nach der Abdestillation nicht beeinflussen.

Die Extraktionstemperatur muß daher bei der Verwendung von SILIPLAST TP 6000 unter 100°C liegen, um ein Abdampfen von Plastkomponenten mit niedrigen Zersetzungstemperaturen zu vermeiden. Lösungsversuche des Spritzgußmediums SILIPLAST TP 6000 in den bekannten organischen Lösungsmitteln mit Siedepunkten unterhalb 100°C hatten nur in Benzol und Tetrahydrofuran (THF) Erfolg. Benzol gehört gemäß der MAK-Liste von 1983 zu den krebserzeugenden Stoffen; entsprechende Arbeitsplatzvorschriften müssen deshalb eingehalten werden. Die Plastifizierung läßt sich auch in THF durchführen, die Extraktionstemperatur liegt bei THF sogar um 15°C niedriger als bei Benzol. Im Folgenden wird die Methode für die Lösung in Benzol beschrieben.

Die Fortführung der Spritzgußmasseentwicklung erfolgte in einem Rotationsverdampfer der Fa. BÜCHI, der eine Unterdruckextraktion des Lösungsmittels mit vollständiger Rückgewinnung ermöglicht. Zu diesem Zweck wurde das aufbereitete keramische Pulver unter ständigem Rühren mit einem Magnetrührer der im Destillationskolben auf 60°C erwärmten Benzollösung des Plastifizierers zugegeben. Nach dem Anflanschen des Destillationskolbens an den Rotationsverdampfer und

15minütiger Homogenisierung der Suspension bei geeigneter Drehzahl wurde das Lösungsmittel bei 80°C bei Unterdruck extrahiert. Anschließend erfolgte nach der Entnahme der Spritzgußmasse aus dem Kolben zur vollständigen Trocknung eine 6stündige Lagerung im Trockenschrank bei 80°C und eine Siebgranulation. Zur Kontrolle der Plastifizierungseinwaage wurde an der fertigen Spritzgußmasse jeweils eine Glühverlustbestimmung bei 600°C durchgeführt. Im Gegensatz zur Plastifizierung im Knetmischer läßt sich bei der Benzolmethode die Viskosität der Masse während der Aufbereitung nicht kontrollieren. Dies ist ein Nachteil dieser Methode bei der Entwicklung neuer Spritzgußmassen, der sich auch auf die ersten Plastifizierungsversuche auswirkte.

Aufgrund der Spritzgußergebnisse mit Versatz A und nach theoretischen Abschätzungen nach Gleichung (2), siehe 2.4, und Gleichung (5), siehe 2.4.2, wurde eine mit 0,25 Mol% Ta_2O_5 dotierte Spritzgußmasse hergestellt, die gegenüber Versatz A 0,8 Gew.% weniger Plastifizierer enthielt, mit der Absicht, das Feststoff-Plast-Verhältnis zu verbessern.

Versatz B : TiO_2 R 1053
TiO_2 P25 10 Gew.% (Feinanteil)
Ta_2O_5 0,25 Mol%

SILIPLAST TP 6000

DBP
Oktanol } 1,7 Gew.%

$\sum$ Plast = 13,8 Gew.% $\hat{=}$ ca. 42 Vol.%

Bei Spritzgußversuchen mit Versatz B ließ sich auch nicht durch eine Erhöhung der Spritztemperatur eine verarbeitungsfähige Viskosität der Masse einstellen. Eine Anhebung des Plastanteils durch einen weiteren Aufbereitungsprozeß auf 15,3 Gew.% brachte ebenfalls keinen

Erfolg, und führte schließlich zu erheblichen Maschinenschäden, nach deren Behebung es ratsam schien, vor Verwendung der Masse die Viskosität bei der Verarbeitungstemperatur zu prüfen.

Der Grund für die unzureichende Viskosität dieser nach der Benzolmethode hergestellten Spritzgußmassen liegt in der vollkommen homogenen Verteilung des Bindemittels und in der besseren Benetzung der Pulverteilchen durch die Lösung und führt im Vergleich zum Knetmischerverfahren zu einem höheren Bindemittelverbrauch.

Nachdem eine chemische Veränderung des Plastifizierers durch das Lösungsmittel ausgeschlossen werden konnte (siehe 3.3.3), wurden zwei Versätze mit verschiedenen TiO_2-Ausgangspulvern plastifiziert und zum Spritzguß von Biegebruchstäbchen und des Prototypen der keramischen Herzklappe verwendet.

Versatz D : TiO_2 R 1053
TiO_2 P25 10 Gew.% (Feinanteil)
Ta_2O_5 0,25 Mol%

SILIPLAST TP 6000 21,26 Gew.% $\hat{=}$ ca. 56 Vol.%

An spritzgegossenen Biegebruchstäbchen nach dem Brand bei 1430°C gemessene Schwindung und Dichte:

$S = 22,0\ \% \pm 2\ \%$
$\rho = 97,3\ \%\ \rho_{th} \pm 1\ \%$

Versatz E : TiO_2 (Fa. MURATA)
Ta_2O_5 0,25 Mol%

SILIPLAST TP 6000 19,35 Gew.% $\hat{=}$ ca. 53 Vol.%

An spritzgegossenen Biegebruchstäbchen nach dem Brand bei 1430°C

gemessene Schwindung und Dichte:

$$S = 19{,}3\ \% \pm 2\ \%$$
$$\rho = 96{,}0\ \%\ \rho_{th} \pm 1\ \%$$

Versatz D unterliegt durch den höheren Plastifizierungsanteil einer größeren Schwindung als Versatz E, erreicht aber aufgrund der größeren Sinteraktivität durch den Feinanteil TiO_2 P25 eine höhere Dichte.

Diese Ta_2O_5-dotierten Spritzgußmassen erfüllen die Zielsetzung der Herstellung einer leitfähigen Rutilkeramik durch Donordotierung, obwohl die Schwindung und die Dichte der Keramik an der Grenze einer reproduzierbaren Fertigung liegt.

3.3.3 IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DES PLASTIFIZIERERS

Die ersten fehlgeschlagenen Plastifizierungsversuche nach der Benzolmethode ließen vermuten, daß das Lösen des Plastifizierers in Benzol chemische Veränderungen einzelner Plastifizierungskomponenten bewirkt, und somit die Viskosität der Spritzgußmasse beeinflussen könnte.

Zur Untersuchung des Lösungsmitteleinflusses auf den Plastifizierer wurde SILIPLAST TP 6000 in einem Verdampfungskolben eingewogen und in 60°C heißem Benzol gelöst. Die Extraktion des Lösungsmittels erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie sie bei den Plastifizierungsversuchen vorlagen. Ein Gewichtsverlust der Einwaage war nicht festzustellen, es wurden also keine Plastifizierungskomponenten in flüchtige Bestandteile gecrackt.

Eine etwaige strukturelle Änderung des Plastifizierers durch das Lösungsmittel wurde mit einem Fourier-Transform-IR-Spektrometer MX-S

der Fa. NICOLET INSTRUMENT im Bereich zwischen 500 cm^{-1} und 2200 cm^{-1} untersucht. Die Probenpräparation erfolgte über die KBr-Preßlingtechnik.

Ein Vergleich der IR-Spektren (siehe Abb. 25) zwischen dem unbehandelten SILIPLAST TP 6000 und dem über die Lösungsmittelextraktion zurückgewonnenen SILIPLAST zeigt keine Veränderung der Absorptionsbanden.

Die gleiche Untersuchung wurde auch für das Lösungsmittel Tetrahydrofuran gemacht; auch hier waren keine chemischen Veränderungen des Plastifizierers zu erkennen.

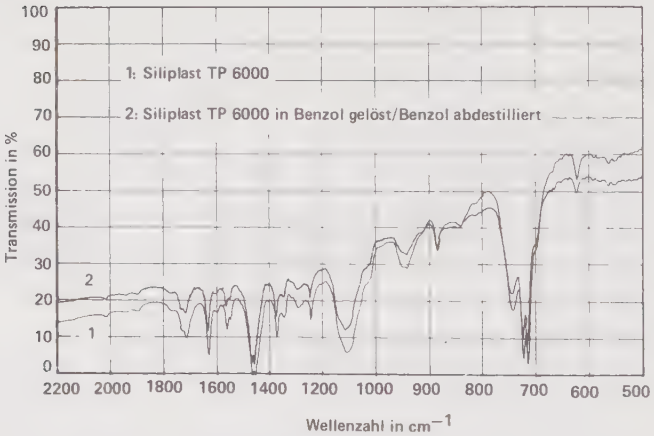


Abb. 25 IR-Spektren des unbehandelten und des über die Lösungsmittelextraktion zurückgewonnenen SILIPLAST TP 6000.

3.4 SPRITZGUSS VON BIEGEBRUCHSTÄBCHEN

Materialvergleichende Untersuchungen erfolgten an Biegebruchstäbchen mit einer Länge von 45 mm und einem Durchmesser von 5 mm, die in einer senkrecht zur Anspritzung teilbaren Metallform hergestellt wurden, bei der der Angußkanal und der Stäbcheneinsatz aus einem härtbaren Werkzeugstahl (BORA 12) besteht, um eine ausreichende Verschleißfestigkeit zu gewährleisten. Zur Verbesserung des Fließ- und Füllverhaltens beim Spritzgießen und für eine hohe Oberflächengüte des Werkstückes wurden alle mit Spritzgußmasse in Kontakt kommende Oberflächen mit Diamantpaste bis zur Körnung 1 μm hochglanzpoliert. Der Anguß erhärtet mit dem Rohling in der Form und ist so gestaltet, daß er beim Öffnen der Form aus dem anspritzseitigen Werkzeugteil herausgezogen und automatisch ausgeworfen wird, um eine erneute Füllung zu ermöglichen. Der Spritzguß erfolgte bei einer Verarbeitungstemperatur von 115^{o}C mit einem Druck von 120 N/mm^{2} und einer Nachdruckzeit von 5 Sekunden.

Die Biegebruchstäbchen dienten für folgende Untersuchungen:

- Schwindung
- Dichte
- Oberflächengüte
- Festigkeit
- Gefüge

Die Ergebnisse werden in Kapitel 3.7 dargestellt.

3.5 THERMOANALYSE ZUR FESTLEGUNG DER AUSHEIZPARAMETER

Das vollständige Entfernen des Plastifizierers ohne Formänderung des Spritzlings hängt entscheidend von der Temperaturführung des Ausheizprozesses ab. Die Untersuchung des Temperaturverlaufes der Zersetzungs- und Verdampfungsreaktion des thermoplastischen Bindemittelsystems wurde gravimetrisch mit einer TG-Apparatur TGS-2 der Fa.PERKIN-ELMER durchgeführt. Das Verfahren beruht auf der kontinuierlichen Erfassung des relativen Gewichtsverlustes (TG-Signal) und der relativen Gewichtsänderung (DTG-Signal) bei Temperaturerhöhung (Abb. 26).

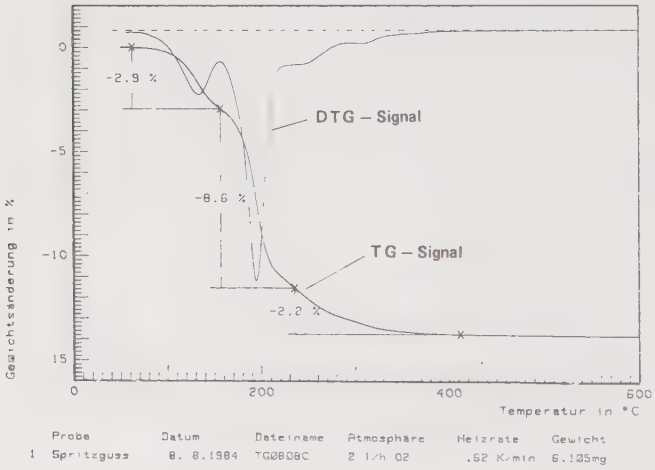


Abb. 26 Thermoanalyse einer mit SILIPLAST TP 6000 plastifizierten TiO_2-Spritzgußmasse.

5-10 mg der Spritzgußmasse wurden in Sauerstoffatmosphäre mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 37°C/h bis 600°C erhitzt und die gravimetrischen Effekte gemessen. Die mit SILIPLAST TP 6000 plastifizierte Masse zeigte zwei Verdampfungsmaxima bei 130°C und bei 190 °C durch Minima im DTG-Kurvenverlauf. Der Gewichtsverlust ist bei 410°C abgeschlossen.

Aufgrund dieser TG-Messungen wurde das Ausheizprogramm festgelegt:

					Haltezeit	Programmdauer
RT	bis	90°C	mit	30°C/h	1 h	3,3 h
90°C	bis	130°C	mit	10°C/h	3 h	7,0 h
130°C	bis	190°C	mit	5°C/h	6 h	18,0 h
190°C	bis	300oc	mit	5°C/h	0 h	22,0 h
300°C	bis	410°C	mit	10°C/h	0 h	11,0 h
410°C	bis	RT	mit	100°C/h	0 h	3,9 h
						65,2 h

Der Ausheizprozeß führt zur Diffusion der sich zersetzenden organischen Komponenten an die Oberfläche des Rohlings und zur anschließenden Verdampfung. Um eine Erweichung und Verformung des Spritzlings zu vermeiden, muß zwischen Diffusion und Verdampfung ein dynamisches Gleichgewicht bestehen. Zur Vermeidung von Verkokungen und Rißbildungen im Rohling wurden bei den Verdampfungsmaxima jeweils eine Haltezeit von 3 h bzw. 6 h vorgesehen, damit die Aufheizgeschwindigkeit nicht die Diffusions- und Verdampfungsgeschwindigkeit der Zersetzungsprodukte übersteigen kann.

3.6 SINTERN

Zur Einstellung eines kleinkörnigen, gleichmäßigen Gefüges ist ein reproduzierbarer Sinterprozeß bezüglich Aufheizgeschwindigkeit, Maximaltemperatur, Haltezeit und Abkühlgeschwindigkeit notwendig. Für die Sinterversuche stand am INSTITUT FÜR GLAS UND KERAMIK ein Hochtemperaturschnellbrandofen LHT/R17 der Fa. NABER zur Verfügung, der über ein externes, programmierbares Steuergerät betrieben wird. Die Registrierung des Brennverlaufes erfolgt mit Hilfe eines Temperatur-Zeit-Schreibers.

Das Sintern von reinem TiO_2, das in der leicht reduzierten Form TiO_{2-x} vorliegt, erfolgt in oxidierender Atmosphäre durch die Sauerstoffdiffusion über Sauerstoffleerstellen und durch die Diffusion von Titanionen über Zwischengitterplätze bei Temperaturen zwischen 1200°C und 1300°C und führt zu einer Verdichtung von über 85% der theoretischen Dichte (46). Eine Dotierung mit Ta_2O_5 bewirkt eine Reduzierung der Defektstellenkonzentration sowohl im Anionen- als auch im Kationengitter des Rutils und erschwert somit den Sintermechanismus. Erst eine Temperaturerhöhung auf 1400°C steigert die Leerstellenbildungsrate soweit, daß die zum Sintern notwendigen Diffusionsprozesse wieder beschleunigt ablaufen können und zu einer ausreichenden Verdichtung der Keramik mit homogener Verteilung der Dotierung führen.

TiO_2 besitzt für die a- und c-Richtung der tetragonalen Basiszelle eine starke Anisotropie der thermischen Ausdehnung von $\Delta\alpha = 2{,}43 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ (47). Im Vergleich zum hexagonalen Al_2O_3 ist dieser Unterschied um den Faktor 3 größer und führt beim TiO_2 beim Abkühlen von der Sintertemperatur zu interkristallinen Spannungen. In Abhängigkeit von der Korngröße tritt nach KIRCHNER und GRUVER (48) bei Korngrößen > 20 µm eine Mikrorißbildung auf; nach McPHERSON (47) liegt die kritische Korngröße bei 8 µm, darunter bilden sich keine Mikrorisse aus und die interkristallinen Spannungen bleiben beim

Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten.

Als Nachweis für diese interkristallinen Spannungen können die Schwierigkeiten beim Durchbohren von gesinterten Rutil-Zylindern angesehen werden. Für die Herstellung von Küvetten für Blutverträglichkeitsuntersuchungen wurden Ta-dotierte Rutilzylinder mit einem Diamantwerkzeug zu Röhrchen aufgebohrt. Die mittlere Korngröße dieser Rutil-Keramik lag unter 8 µm, Mikrorisse waren nicht zu beobachten (siehe 3.7.4).

Alle Rutil-Zylinder die nach folgendem Sinterprogramm zu schnell von der Maximaltemperatur abgekühlt wurden, zersprangen beim Bohren:

Sinterprogramm: RT --- 1430°C mit 200°C/h
Haltezeit bei T_{max} : 3 h
1430°C --- RT mit 200°C/h

Der Sinterprozeß muß daher so geführt werden, daß durch eine Verminderung der Abkühlgeschwindigkeit und die Einführung einer Haltezeit ein Spannungsabbau durch plastisches Fließen möglich ist.

Sinterprogramm: RT --- 1430°C mit 200°C/h
Haltezeit bei T_{max} : 3 h
1430°C --- 1000°C mit 100°C/h
Haltezeit bei 1000°C: 1 h
1000°C --- RT mit 200°C/h

Eine Reduzierung der interkristallinen Spannungen konnte durch ein problemloses Durchbohren der nach diesem Sinterprogramm gebrannten Proben nachgewiesen werden.

3.7 UNTERSUCHUNGEN AN DER KERAMIK

Die Qualitätsmerkmale für die Herstellung einer keramischen Herzklappe beziehen sich auf Dichte, Schwindung, Oberflächengüte, Festigkeit, Gefüge und Leitfähigkeit. Im Folgenden werden die Untersuchungsmethoden und die erzielten Ergebnisse dargestellt.

3.7.1 DICHTE UND SCHWINDUNG

Die Bestimmung der Gründichte ρ_o erfolgte nach dem Ausheizen des Plastifizierers mit Hilfe der Auftriebsmethode in einem dünnflüssigen Paraffinöl (MERCK 7174), das eine mit dem Pyknometer ermittelte Dichte von 0,858 g/cm^3 besitzt. Zur Bestimmung des Auftriebsgewichtes wurden die vorher gewogenen Proben unter Vakuum mit Paraffinöl vollständig getränkt. Die Gründichte berechnet sich dann nach folgender Gleichung:

$$\rho_o = \frac{m_{tr}}{m_{Öl,Luft} - (m_{Öl,Öl} - m_{A,Öl})} \cdot \rho_{Öl} \qquad (10)$$

$\rho_{Öl}$ = 0,858 g/cm^3
m_{tr} = Trockengewicht der Probe
$m_{Öl,Luft}$ = Gewicht der mit Öl getränkten Probe an Luft
$m_{Öl,Öl}$ = Auftriebsgewicht der ölgetränkten Probe
$m_{A,Öl}$ = Auftriebsgewicht der Aufhängung in Öl

An spritzgegossenen Biegebruchstäbchen wurden folgende Gründichten gemessen:

Versatz A : ρ_o = 2,45 g/cm^3 V_K = 57,5%
Versatz D : ρ_o = 2,03 g/cm^3 V_K = 47,5%
Versatz E : ρ_o = 2,14 g/cm^3 V_K = 50,2%

Die Qualität eines Sinterkörpers läßt sich durch die Bestimmung der Sinterdichte ρ beurteilen, die eng mit der Festigkeit und der Oberflächenbeschaffenheit der Keramik verknüpft ist. Eine Erhöhung der Sinterdichte ist verbunden mit einer Reduzierung des Porenanteils und führt zu einer Steigerung der Festigkeit und zu einer Verbesserung der Oberflächengüte.

Die Sinterdichtebestimmung erfolgte in entionisiertem und entgastem Wasser und läßt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$\rho = \frac{m_{tr}}{m_{tr} - (m_{H_2O} - m_{A,H_2O})} \cdot \rho_{H_2O} \qquad (11)$$

ρ_{H_2O} = 1,0 g/cm^3
m_{tr} = Trockengewicht der Probe
m_{H_2O} = Auftriebsgewicht der Probe in Wasser
m_{A,H_2O} = Auftriebsgewicht der Aufhängung in Wasser

Die Untersuchung des Einflusses der Dotierungskonzentration auf die Sinterdichte isostatisch gepreßter Proben zeigte, daß bei gleichen Sinterbedingungen mit zunehmender Dotierungskonzentration die Dichte abnimmt und sich mit einer Hemmung der Sintergeschwindigkeit durch die Ta-Dotierung erklären läßt. Das Sintern der Rutilkeramik läuft über einen diffusionsbedingten Materietransport ab, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß in der Diffusion des Sauerstoffs über Sauerstoffleerstellen besteht (49). Die Ta-Dotierung bewirkt eine Reduzierung der Sauerstoffleerstellen und führt somit zu einer Behinderung der Sauerstoffdiffusion.

Die mit dem Spritzgußverfahren hergestellten Teile zeigten eine Sinterdichte von 4,14 g/cm^3 bei Versatz D, was 97,2% der theoretischen Dichte ρ_{th} entspricht, mit Versatz A konnten 93% ρ_{th} und mit Versatz E 96% ρ_{th} erzielt werden. Die höchste Sinterdichte (ρ = 99,5% ρ_{th}) ließ sich mit einem in der Kugelmühle gemahlenen, jedoch noch unplastifizierten Pulver über das isostatische Preßverfahren

mit dem optimierten Sinterprogramm erreichen.

Versatz : TiO_2 MURATA
Ta_2O_5 FLUKA 0,25 Mol%

Pulveraufbereitung : Naßmahlung in Isopropanol
Mahlkörper : TiO_2
Mahldauer : 60 h

Formgebung : Isostatisches Pressen (4,7 kbar)
$\rho_o = 58{,}2\% \rho_{th}$

Sinterprogramm : RT --- 1430°C mit 200°C/h
Haltezeit: 1430°C / 3 h
1430°C --- 1000°C mit 100°C/h
Haltezeit: 1000°C / 1 h
1000°C --- RT mit 200°C/h

Vergleicht man die aus Grün- und Sinterdichte nach Gleichung (5) berechnete Gesamtschwindung S mit der tatsächlich gemessenen Schwindung, so ist eine gute Übereinstimmung der beiden Werte festzustellen (siehe Tabelle auf der nächsten Seite).

Tabelle: Vergleich zwischen berechneter und gemessener Gesamtschwindung:

$$S_{ber.} = 1 - \sqrt[3]{\rho_o/\rho} \quad (5) \qquad S_{gem.} = (L_R - L_G)/L_R \quad (3)$$

Versatz A:

$\rho_o = 57{,}5\%\ \rho_{th}$

$\rho = 93.0\%$

$S_{ber.} = 14{,}8\%$ $\qquad$ $S_{gem.} = 14{,}7\% \pm 1\%$

Versatz D:

$\rho_o = 47{,}5\%\ \rho_{th}$

$\rho = 97{,}2\%$

$S_{ber.} = 21{,}1\%$ $\qquad$ $S_{gem.} = 22{,}0\% \pm 2\%$

Versatz E:

$\rho_o = 50{,}2\%\ \rho_{th}$

$\rho = 96{,}0\%$

$S_{ber.} = 19{,}4\%$ $\qquad$ $S_{gem.} = 19{,}3\% \pm 2\%$

Diese Ergebnisse zeigen, daß eine hohe Gründichte nicht allein ausschlaggebend für eine hohe Sinterdichte ist. Obwohl Versatz D beim Spritzguß nur eine Gründichte von 47,5% der theoretischen Dichte ergab, lag die Sinterdichte bei 97,2% ρ_{th} und somit höher als bei den besser vorverdichteten Proben aus Versatz A und E, und ist auf eine höhere Sinteraktivität durch den Feinanteil TiO_2 DEGUSSA P25 zurückzuführen.

3.7.2 OBERFLÄCHENGÜTE

Die Anwendung der Rutilkeramik als Implantatmaterial im kardiovaskulären Bereich erfordert eine hohe Oberflächengüte mit einer Rauhtiefe $R_a \leq 0{,}05\ \mu m$, um eine Thrombenbildung durch Mikroturbulenzen und Anlagerung korpuskulärer Blutbestandteile zu vermeiden (20). Die Rauhigkeit der Oberfläche der Rutilkeramik wird nach einer Politur nur von Poren bestimmt. Der R_a-Wert ist ein Maß für die Häufigkeit und die Tiefe der Defekte, während der R_t-Wert den größten aufgetretenen Defekt über eine bestimmte Meßlänge wiedergibt. Das Meßprinzip des für die Rauhigkeitsmessungen verwendeten Gerätes (PERT-O-METER W5B) beruht auf der Abtastung der Oberfläche mit einer Diamantnadel mit 2 μm Spitzenradius, wobei der Nadelhub über einen induktiven Wandler in ein elektrisches Signal umgewandelt und auf einem Thermoschreiber (PERT-O-GRAPH R100T5) mit bis zu 10000-facher Vergrößerung aufgezeichnet wird.

Für die Rauhigkeitsmessungen wurden die bei 1430°C über 3 Stunden gesinterten Biegebruchstäbchen planparallel geschliffen und bis zur Körnung 1 μm diamantpoliert. Über eine Meßlänge von 15 mm zeigten sich folgende Ergebnisse:

Versatz D : $R_a = 1{,}2\ \mu m$
$R_t = 8{,}0\ \mu m$

Versatz E : $R_a = 0{,}9\ \mu m$
$R_t = 4{,}8\ \mu m$

Diese Rauhigkeitswerte sind auf die unzureichende Verdichtung und auf die damit verbundene Porosität zurückzuführen. Erst eine Steigerung der Dichte auf über 99% der theoretischen Dichte brachte eine entscheidende Verbesserung der Oberflächengüte. An den mit 0,25 Mol% Ta_2O_5-dotierten Rutilkeramikzylindern für die Blutverträglichkeitsuntersuchungen, die nach dem isostatischen Preßverfahren und dem unter 3.7.1 beschriebenen Aufbereitungsverfahren hergestellt wurden,

ergaben sich nach der 1 µm-Politur folgende Rauhigkeitswerte:

R_a = 0,08 µm
R_t = 1,20 µm

Damit konnte nachgewiesen werden daß die Sinterdichte in direktem Zusammenhang mit der erreichbaren Oberflächengüte steht.

3.7.3 FESTIGKEIT

Die Biegefestigkeit der spritzgegossenen Stäbchen wurde mit einer INSTRON 1121 im Vierpunktbiegeversuch mit einer Querhauptgeschwindigkeit von 0,1 mm/min untersucht.

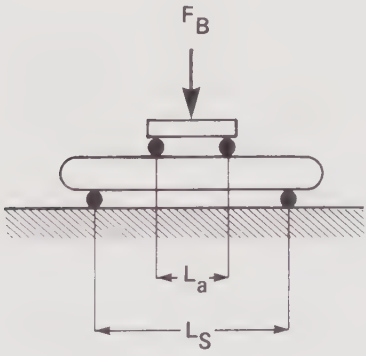


Abb. 27 Prinzipskizze der Vierpunktbiegeanordnung

Die Biegefestigkeit σ_B berechnet sich für diese Versuchsanordnung mit der gemessenen Bruchlast F_B und dem Widerstandsmoment W der

Probe nach folgender Gleichung:

$$\sigma_B = \frac{L_s - L_a}{2} \cdot \frac{F_B}{2} \cdot \frac{1}{W} \qquad (12)$$

Für zylindrische Proben gilt für das Widerstandsmoment W:

$$W = \frac{\pi d^2}{32} \qquad (13)$$

Die Biegefestigkeitswerte sind Mittelwerte aus mindestens zehn Einzelmessungen, bei denen sichergestellt sein muß, daß die Proben im Bereich des höchsten Biegemoments (Strecke L_a) gebrochen sind, und daß der Bruch nicht durch festigkeitsmindernde Einschlüsse oder Lunker ausgelöst wurde.

Folgende mittlere Festigkeitswerte wurden erreicht:

Versatz A :	σ_B = 98,2 N/mm^2	s = 13,0 N/mm^2
Versatz D :	σ_B = 149,4 N/mm^2	s = 33,4 N/mm^2
Versatz E :	σ_B = 132,5 N/mm^2	s = 18,6 N/mm^2

Diese Werte verdeutlichen den direkten Zusammenhang mit der Sinterdichte: Mit steigender Dichte nimmt auch die Festigkeit zu.

Entscheidenden Einfluß auf die Festigkeit eines keramischen Körpers hat bei vergleichbarer Sinterdichte die Porengrößenverteilung. Viele kleine Poren wirken sich günstiger auf die Festigkeit aus als wenige große. Für die Spannungsverteilung sind runde Poren günstiger als ovale, wenn sie im Korninneren liegen wirken sie weniger festigkeitsmindernd als an den Korngrenzen, da sie hier eine hohe Kerbwirkung verursachen. Die mit der Ta-dotierten Rutilkeramik erreichte Biegefestigkeit von über 130 N/mm^2 genügt den Anforderungen beim Einsatz als Herzklappenwerkstoff.

Parallel zu diesen Festigkeitsuntersuchungen wurden von K.WEIGEL-KRENGEL (50) in einer Diplomarbeit Biegebruchversuche an TiO_2-Keramik aus dem hochreaktiven Pulver DEGUSSA P25 unternommen. Bei einer Sinterdichte von 99,3% der theoretischen Dichte erreichten die über das isostatische Preßverfahren hergestellten Proben eine mittlere Biegefestigkeit von 200 N/mm^2. Diese Ergebnisse lassen erwarten, daß auch mit Hilfe des Spritzgußverfahrens Teile mit höherer Biegefestigkeit hergestellt werden können.

3.7.4 GEFÜGE

Die Beurteilung des Gefüges erfolgte an lichtmikroskopischen Schliffbildern und an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Bruchflächen. An Hand der Schliffe lassen sich gut die mittlere Korngröße, der Gefügeaufbau und die Porenverteilung beurteilen, die Bruchflächenbilder geben Aufschluß über den Bruchmechanismus, der Aussagen über die Festigkeit des Gefüges erlaubt. Mit steigender Korngröße ist ein kontinuierlicher Übergang von interkristallinem zu transkristallinem Bruch zu beobachten, wobei die Ursache in der Änderung der Grenzflächenenergie liegt (51). Höchste Festigkeiten sind im Bereich des gemischten Bruchverhaltens zu finden, da hier der Bruchfortgang entlang der Korngrenzen und durch die Kristallite hindurch energetisch gleich günstig ist. Bei Vorliegen eines rein interkristallinen Bruches ist der Verbund der Kristallite untereinander noch nicht ausreichend und kann in vielen Fällen auf eine zu niegrige Sintertemperatur zurückgeführt werden.

Die Probenpräparation für die Lichtmikroskopie umfaßte eine Politur bis zu einer Diamantkörnung von 1 μm mit anschließender thermischer Ätzung bei 1380°C mit einer Haltezeit von 15 Minuten zur Sichtbarmachung der Korngrenzen. Für die REM-Aufnahmen wurden die ultraschallgereinigten Bruchflächen mit Gold besputtert.
Die Abbildungen 28 bis 31 zeigen Gefügeaufnahmen und Bruchbilder der aus den Spritzgußversätzen A,D und E hergestellten Proben und einer

isostatisch gepreßten Tablette, die alle, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, 3 h bei 1430°C gesintert waren.

Die undotierte Spritzgußmasse A (Abb. 28) ist bei 1430°C vollkommen überbrannt. Es liegen große Poren an den Korngrenzen und im Korn vor, was auf ein parasitäres Porenwachstum schließen läßt. Die mittlere Korngröße liegt über 30 µm; im Bruchbild ist der rein transkristalline Bruch und das Porensystem zu erkennen.

Die breite Ausgangskornverteilung in Versatz D (Abb. 29) ist auch nach dem Sintern noch bemerkbar. Die mittlere Korngröße liegt bedingt durch die kornwachstumshemmende Wirkung der Ta-Dotierung deutlich unter der des Versatzes A. Das Bruchbild bestätigt das Vorliegen eines gemischten Bruches, der einen Übergang von interkristallinem zu transkristallinem Bruchmechanismus darstellt.

Das Gefüge von Versatz E (Abb. 30) unterscheidet sich von Versatz D durch einen gleichmäßigeren Gefügeaufbau mit einer mittleren Korngröße unter 10 µm, wobei die Poren im Vergleich zur Korngröße sehr klein sind und sich meistens im Inneren der Kristallite befinden. Der Sinterprozeß ist abgeschlossen, eine höhere Sintertemperatur bzw. eine längere Haltezeit kann keine weitere Verdichtung bewirken, sondern führt nur zu einer Vergrößerung der Kristallite mit parasitärem Porenwachstum, da die Diffusion der Poren zu den Korngrenzen, die den verdichtenden Materietransport darstellt, sehr langsam vorsichgeht. Eine Dichtesteigerung der Keramik kann mit diesem Pulver nur durch eine Erhöhung der Gründichte erreicht werden, wie das Gefüge der über das isostatische Preßverfahren hergestellten Ta-dotierten Rutilkeramik zeigt (Abb. 31). Die hohe Dichte dieser Keramik mit einer mittleren Korngröße unter 10 µm läßt sich an einer sehr geringen Porenanzahl erkennen; es liegt gemischtes Bruchverhalten vor.

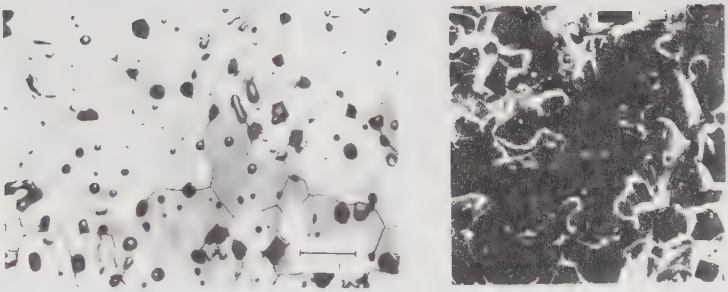


Abb. 28 Gefüge- und Bruchbild der Spritzgußkeramik Versatz A (TiO_2 undotiert) 3 Stunden bei 1430°C gesintert.

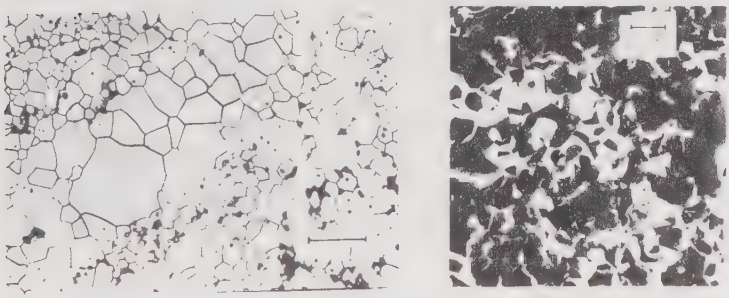


Abb. 29 Gefüge- und Bruchbild der Spritzgußkeramik Versatz D (TiO_2 KRONOS R1053 u. DEGUSSA P25/0,25 Mol% Ta_2O_5) 3 Stunden bei 1430°C gesintert.

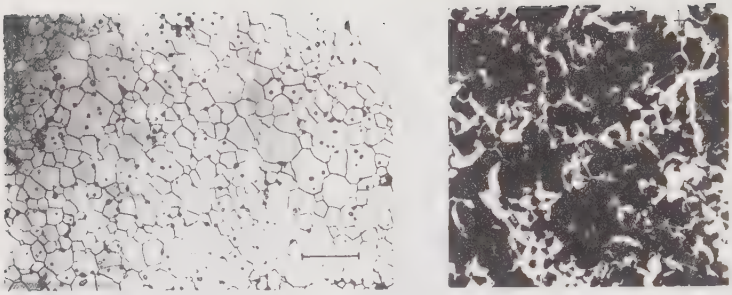


Abb. 30 Gefüge- und Bruchbild der Spritzgußkeramik Versatz E (TiO_2 MURATA/0,25 Mol% Ta_2O_5) 3 Stunden bei 1430°C gesintert.

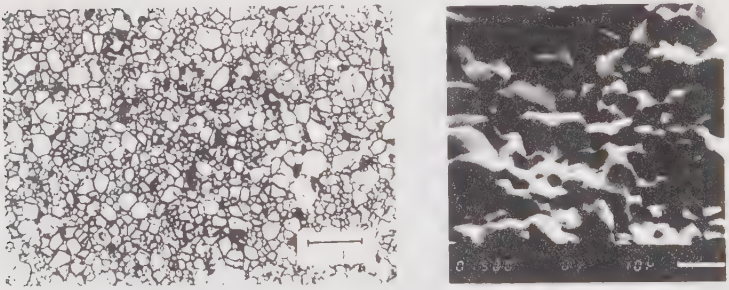


Abb. 31 Gefüge- und Bruchbild einer isostatisch gepreßten, mit 0,25 Mol% Ta_2O_5 dotierten Rutilkeramik (MURATA) 3 Stunden bei 1430°C gesintert.

Diese Gefügeaufnahmen zeigen, daß mit dem für das Spritzgußverfahren aufbereiteten Ta-dotierten TiO_2-Pulver eine hochdichte Keramik gesintert werden kann.

3.7.5 LEITFÄHIGKEIT

Die Dotierungskonzentration wurde mit Hilfe der Messung der elektrischen Leitfähigkeit, die eine wichtige Voraussetzung eines blutverträglichen Materials darstellt, festgelegt. Dabei bewirkt eine hohe Leitfähigkeit durch eine rasche Potentialeinstellung ohne Strombegrenzung durch den Festkörper ein stabiles elektrochemisches Gleichgewicht an der Phasengrenze Festkörper/Blut.

3.7.5.1 PROBENHERSTELLUNG

Die elektrische Leitfähigkeit wurde an planparallelen Scheiben mit einer Dicke von ca. 1 mm und einem Durchmesser von ca. 10 mm mit einer Vierpunktmethode gemessen, um Meßfehler durch die Gleichrichtereigenschaften des Metall-Halbleiter-Kontaktes bei der Kontaktierung der Probe zu vermeiden.

Als Ausgangspulver für die Probenherstellung wurden folgende Rohstoffe verwendet:

Titan (IV)-oxid (LAB)	Fa. MERCK 808
TiO_2 R 1053	Fa. KRONOS
TiO_2	Fa. MURATA
Tantal (V)-oxid (LAB)	Fa. MERCK 12505
Tantal (V)-chlorid (LAB)	Fa. MERCK 12352
Tantal (V)-oxid	Fa. FLUKA 86300

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Dotierungskonzentration im Bereich zwischen 0,05 Mol% und 1,00 Mol% Ta_2O_5 wurde an drei verschiedenen TiO_2-Rohstoffen durchgeführt, die im Achatmörser durch 10minütiges Mahlen in Isopropanol präpariert wurden. Wegen der besseren Verteilung im TiO_2-Pulver wurden die Konzentrationen 0,05 Mol% und 0,10 Mol% in Form von alkoholischer $TaCl_5$-

Lösung zugegeben; die Herstellung der höher dotierten Pulver erfolgte durch Beimischen von pulverförmigem Ta_2O_5. Nach der Verdampfung des Alkohols im Trockenschrank bei 70°C und anschließender Siebgranulierung wurde das Pulver in Siliconformen gefüllt und mit einem isostatischen Druck von 4,7 kbar zu Zylindern gepreßt und gesintert.

Das Sinterprogramm sah eine Variation der Maximaltemperatur T_{max} und der Haltezeit t_h bei T_{max} vor:

T_{max} : 1350°C, 1400°C, 1430°C, 1500°C
t_h : 1h, 3h, 6h

Bei einer Sintertemperatur von 1500°C tritt bereits durch die Schwerkraft eine plastische Verformung auf, die zum Einsinken der Probe in die Brennunterlage führt. Nach Abschleifen der Brennhaut und der Bestimmung der Sinterdichte wurden die Zylinder mit einer Diamantsäge in Scheiben mit einer Dicke von 1 mm geschnitten und auf einer Läppmaschine planparallel geschliffen.

3.7.5.2 MESSMETHODE UND ERGEBNISSE

Die elektrische Widerstandsmessung halbleitender Materialien nach VAN DER PAUW (52) ist eine Vierpunktmessung für planparallele, homogene Scheiben unterschiedlicher Geometrie, für die gilt:

$$\exp(-\sigma \pi d R_1) + \exp(-\sigma \pi d R_2) = 1 \qquad (14)$$

mit d = Probendicke

$R_1 = U_{CD}/U_{AB}$
$R_2 = U_{DA}/U_{BC}$

Für den spezifischen Widerstand ergibt sich für $R_1 \neq R_2$ aus Gleichung :

$$1/\sigma = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{R_1 + R_2}{2} \cdot f \qquad (15)$$

wobei f ein Korrekturfaktor für asymmetrische Scheiben ist und vom Quotienten R_1/R_2 entsprechend der in Abb.32 graphisch dargestellten Funktion abhängt.

$$\cosh\left(\frac{R_1/R_2 - 1}{R_1/R_2 + 1} \cdot \frac{\ln 2}{f}\right) = \frac{1}{2} \cdot \exp\frac{\ln 2}{f} \qquad (16)$$

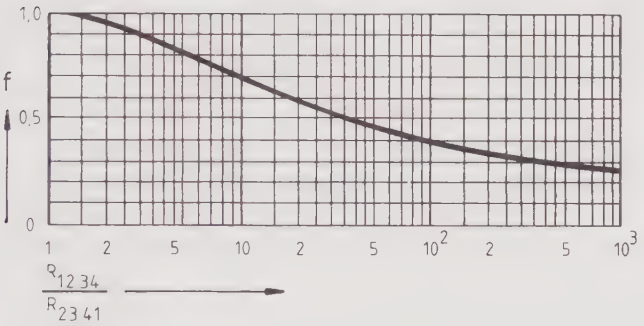


Abb. 32 Graphische Darstellung des Korrekturfaktors f für asymmetrische Proben (nach (52)).

Für die Durchführung der Widerstandsmessungen wurde eine Probenhalterung aus Teflon mit vier Federkontakten und einer Justierschraube zur Positionierung der Probe in der Kontaktierungsebene angefertigt. Ein über zwei benachbarte Kontakte eingespeister Konstantstrom führt zu einer Potentialverteilung in der Probe, die an den gegenüberliegenden Kontakten mit einem hochohmigen Digitalvoltmeter (Fa. KEITHLEY INSTRUMENTS) gemessen wird.

Die elektrische Leitfähigkeit der Rutilkeramik wird von der Dotierungskonzentration aber auch von Verunreinigungen der TiO_2-Rohstoffe

bestimmt. Die aus verschiedenen TiO_2-Pulvern hergestellten Proben zeigten bei gleicher Dotierungskonzentration und gleichen Brennbedingungen unterschiedliche Werte des spezifischen Widerstandes.

Mol%	TiO_2 MERCK 808	TiO_2 KRONOS R 1053	TiO_2 MURATA
		$1/\sigma$ in Ω cm	
1,00 Ta_2O_5	1146	1527	865
0,50 Ta_2O_5	430	417	107
0,25 Ta_2O_5	222	199	1
0,20 $TaCl_5$	$>10^5$	$>10^5$	-
0,10 $TaCl_5$	$>10^5$	-	-

Tabelle : Ergebnisse der Widerstandsmessungen bei Raumtemperatur
Sintertemperatur: 1430°C / 3 h

Die mit $TaCl_5$ dotierten Proben besitzen die für undotierte TiO_2-Keramik typische hellbeige Farbe und zeigten erwartungsgemäß keine elektrische Leitfähigkeit. Wegen des relativ niedrigen Siedepunktes von $TaCl_5$ (b.p. = 242°C) ist eine Verdampfung ohne Dotierungswirkung anzunehmen.

Sintertemperaturen unter 1400°C führten bei allen Dotierungskonzentrationen zu keiner meßbaren Leitfähigkeit. Ein Nachbrand bei T_{max} = 1400°C der schon bei 1350°C gesinterten Proben erzeugte bei einer Dotierung von 0,25 Mol% bis 1,00 Mol% Ta_2O_5 eine elektrische Leitfähigkeit, verbunden mit einer homogenen Schwarzfärbung.

Die Grenze einer homogenen Dotierung liegt bei einer Konzentration von 0,10 Mol% Ta_2O_5, da einige dieser Proben sehr gut leitfähig ($1/\sigma$= 5,9 Ωcm) waren, andere aber isolierend. Die ansteigenden Widerstandswerte bis 1,00 Mol% Ta_2O_5 deuten auf eine steigende Über-

sättigung des Wirtsgitters hin, mit der Ausbildung einer schlechter leitenden Ta-reichen Phase an den Korngrenzen, die sich rasterelektronenmikroskopisch jedoch erst ab einer Dotierungskonzentration von 3 Mol% nachweisen läßt (12).

Unter der Annahme, daß jedes Ta^{5+}-Ion auf einen Ti^{4+}-Gitterplatz geht und dabei ein Elektron in das Gitter abgibt, berechnet sich die Ladungsträgerkonzentration für eine 0,25 Mol%ige Dotierung zu $n = 1,6 \cdot 10^{20}\ cm^{-3}$ (TiO_2 = 4,26 g/cm^3, L = $6,022 \cdot 10^{23}\ Mol^{-1}$). Mit der Beweglichkeit μ = 0,25 cm^2/Vs für Ta dotierte Rutilkeramik (8), und der Elementarladung $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ As ergibt sich über die Beziehung

$$\sigma = n\ e\ \mu \qquad (17)$$

die Leitfähigkeit $\sigma = 6,4\ \Omega^{-1}cm^{-1}$. Die höchste gemessene Leitfähigkeit, die mit der 0,25 Mol%igen Dotierung erreicht wurde, liegt jedoch bei nur $1\ \Omega^{-1}cm^{-1}$, woraus deutlich wird, daß auch schon bei dieser Dotierungskonzentration nicht alle Ta^{5+}-Ionen zur Leitfähigkeit beitragen.

Für die Herstellung der keramischen Herzklappe aus Rutilkeramik wurde aufgrund der Leitfähigkeitsmessungen und der Dichtebestimmungen, bei der sich eine Abnahme der Sinterdichte bei steigendem Tantaloxidanteil zeigte, die Dotierungskonzentration und die Sintertemperatur festgelegt:

optimale Dotierungskonzentration: 0,25 Mol% Ta_2O_5
optimale Sinterbedingungen : T_{max} : 1430°C
t_r : 3 h

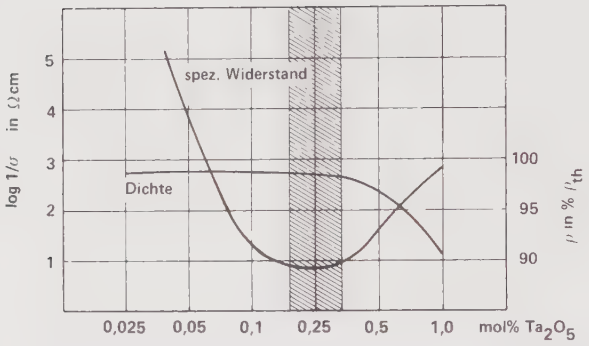


Abb. 33 Spezifischer Widerstand $1/\sigma$ und Dichte der Ta-dotierten Rutilkeramik in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration. Im schraffierten Bereich liegt die optimale Dotierung.

4. KONSTRUKTION EINER KERAMISCHEN HERZKLAPPE

Als Konstruktionsprinzip für eine keramische Herzklappe wurde ein Kippscheibenventil mit exzentrischer Lage der Pendelachse bei 33% des Öffnungsquerschnitts gewählt, wobei die Ventilscheibe zwei unterschiedliche, aufeinander senkrecht stehende Krümmungen besitzt, die sich mit $A := R_i/D_s$ und $B := r_2/D_s$ (siehe Abb.34) beschreiben lassen.

Der Schließkörper wird durch zwei aus dem Umfang herausragende, kugelsegmentförmige Führungselemente in Kugelkalottenscharnieren des Klappenringes gelagert (Abb. 35).

Der maximale Öffnungswinkel beträgt 80^o und ist konstruktiv durch einen Anschlag begrenzt, um eine instabile Pendelbewegung der geöffneten Ventilscheibe zu vermeiden. Die Schließstellung der Klappe wird durch eine Auflagelippe bei 10^o gegenüber der Ringebene vorgegeben, und führt somit zu einem effektiven Öffnungswinkel von 70^o.

Zur Vermeidung von Turbulenz- und Totwasserbildung ist eine möglichst gleichmäßige Strömungsaufteilung über den Öffnungsflächen F_1 und F_2 anzustreben. Durch die Wölbung B parallel zur Drehachse wird das Öffnungsflächenverhältnis F_1/F_2 im Vergleich zu den bisher bekannten Ventilscheiben erheblich verbessert. Die Geometrie des Verschlußkörpers wurde aufgrund von Strömungsuntersuchungen verschieden geformter Ventilscheiben im stationären Kreislaufsimulator festgelegt. Hinsichtlich des Druckabfalls, des Öffnungs- und Schließverhaltens und der Turbulenzbildung weist die doppelt gewölbte Ventilscheibe der im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Herzklappenprothese deutliche Vorteile gegenüber den zur Zeit klinisch angewandten LILLHEI-KASTER-, BJÖRK-SHILEY- und OMNISCIENCE-Kippscheibenventilen auf (28).

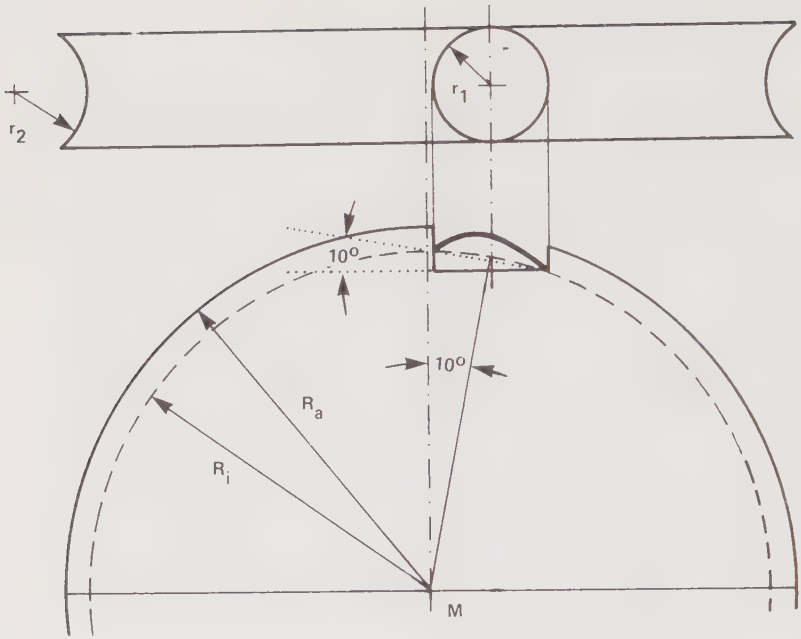


Abb. 34 Geometrische Darstellung der doppelten Wölbung der Ventilscheibe

Ventilscheibendurchmesser: $D_S = 2 \cdot r_1$

Wölbung A := $R_i / D_S = 2{,}00$

Wölbung B := $r_2 / D_S = 1{,}04$

R_i und r_2 für verschiedene Ventilscheibendurchmesser:

D_S	R_i	r_2
19	38	19,76
23	46	23,92
25	50	26,00
28	56	29,12
30	60	31,20

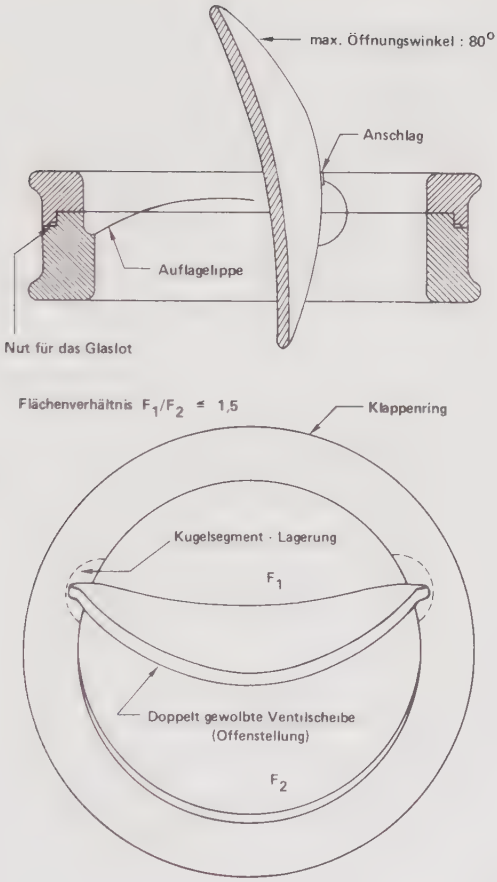


Abb. 35 Schematische Darstellung des doppelt gewölbten Kippscheibenventils in Offenstellung

Der Typ des Achsenscheibenventils mit scharnierartig fixiertem Verschlußkörper kommt als werkstoffgerechte Konstruktion den mechanischen Eigenschaften der Keramik besonders entgegen. Es sind keine Führungsbügel oder käfigartige Schließkörperhalterungen notwendig, die in den zur Zeit verwendeten Klappenkonstruktionen Anlaß für Ermüdungsbrüche sind, mit zum Teil schwerwiegenden Folgen für den Patienten (4,53). Die Konstruktion eines Kippscheibenventils ohne aus dem Klappenring herausragende Führungselemente basiert auf einer von WADA (54) eingeführten alloplastischen Herzklappe, die jedoch wegen auftretender Degradationserscheinungen der aus Teflon bestehenden Ventilscheibe nicht mehr im klinischen Einsatz ist.

Für die Montage der keramischen Herzklappe wurde von EBERT (15) die hochtemperaturplastische Verformung des Klappenringes vorgeschlagen, weil die Sprödigkeit der Keramik eine elastische Verformung, wie sie bei der Verwendung von Metallen oder pyrolytischem Kohlenstoff als Gehäusematerial üblich ist, nicht zuläßt. Die prinzipielle Möglichkeit der hochtemperaturplastischen Montage konnte an einem Keramikmodell durch Umformung eines elliptischen Klappenringes durch Aufbringen einer definierten Verformungskraft bei 1300°C zu einem kreisförmigen Gehäuse unter beweglichem Einschluß der Ventilscheibe nachgewiesen werden (Abb. 36).

Die Verformung bezogen auf die große Ellipsenachse zu einem Klappenring mit 25 mm Öffnungsdurchmesser beträgt 3 mm (bzw. 12%), und läßt sich mit einem Druck von 50 N/mm^2 in 15 Minuten bei 1300°C durchführen. Als Verformungsmechanismus wird von EBERT (15) ein Spannungsabbau durch Diffusionskriechen angegeben, wobei die Kriechgeschwindigkeit von der Sauerstoffdiffusion über Leerstellen bestimmt wird.

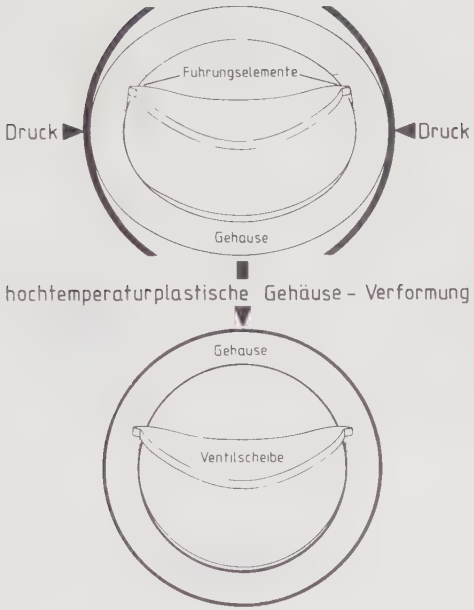


Abb. 36 Hochtemperaturplastische Gehäuseverformung als Montageverfahren für die Herzklappenprothese aus halbleitender Rutilkeramik.

Als Alternative zu diesem Montageverfahren, das im Hinblick auf eine Serienfertigung mit einem erheblichen apparativen Aufwand verbunden ist, wurde in dieser Arbeit der Weg der Einzelteilmontage über den waagerecht geteilten Ring verfolgt, bei der der Verbund bei 980°C unter Verwendung eines Glaslotes (siehe Kapitel 5), das sich zur Vermeidung eines Blutkontaktes in einer innenliegenden Nut des Klappenringes befindet, durchgeführt wird. Die beiden Teile des Gehäuses

und die Ventilscheibe werden mit Hilfe des keramischen Spritzgußverfahrens hergestellt, und bei 1430°C dichtgesintert. In den folgenden Abbildungen (Abb.37 und Abb.38) sind die Konstruktionszeichnungen für den waagerecht geteilten Klappenring und für den zweifach gewölbten Ventilkörper dargestellt. Abb.39 zeigt die Abwicklung der Schließkurvenprojektion (Unterkante der Ventilscheibe) und die kugelkalottenförmige Lagerschale mit dem Anschlag für die Öffnungswinkelbegrenzung.

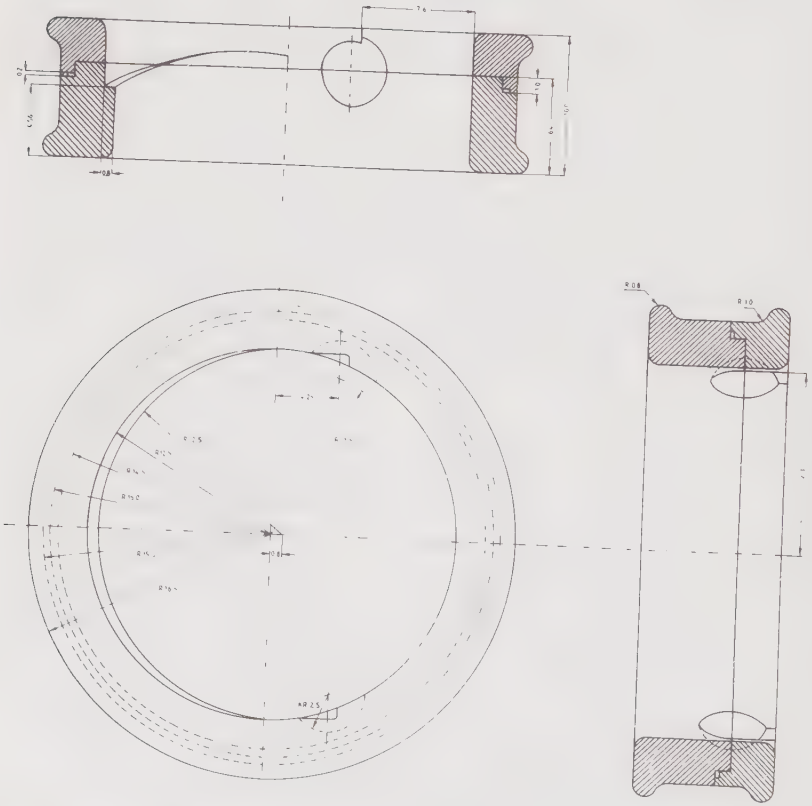


Abb. 37 Konstruktionszeichnung des waagerecht geteilten Klappenringes

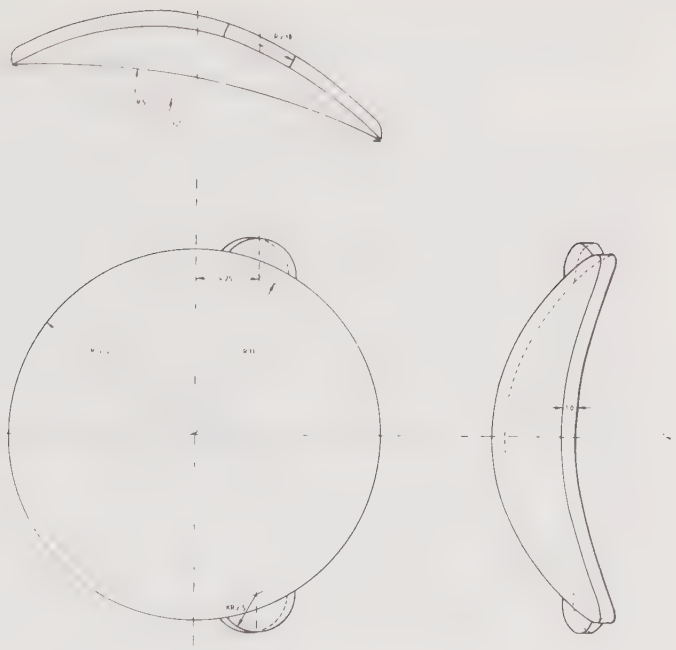


Abb. 38 Konstruktionszeichnung des doppelt gewölbten Verschlußkörpers

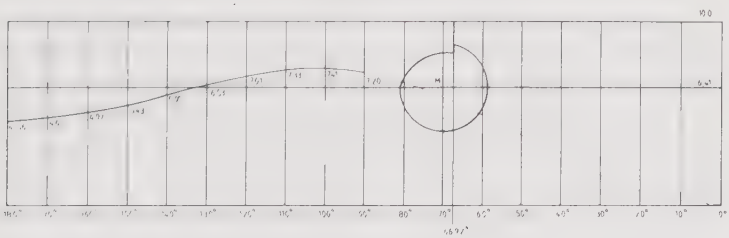


Abb. 39 Abwicklung der Schließkurvenprojektion

4.1 ANFERTIGUNG EINES MODELLS DER KERAMISCHEN HERZKLAPPE AUS TANTAL-DOTIERTER RUTILKERAMIK MIT HILFE DES SPRITZGUSSVERFAHRENS

Für die Herstellung der keramischen Herzklappe werden drei Spritzgußwerkzeuge benötigt, zwei Formen für den waagerecht geteilten Klappenring und eine für die Ventilscheibe. Der Formenbau für die Spritzgußwerkzeuge muß über das Funkenerosionsverfahren vorgenommen werden und ist sehr kostenintensiv. Aus diesem Grund wurde zur prinzipiellen Klärung der Machbarkeit einer keramischen Herzklappe mit dem Spritzgußverfahren ein Weg gesucht, die Form auf relativ einfache Weise herzustellen. Als gangbare Lösung dieses Problems erwies sich die Formenherstellung mit einem speziellen Hartgips FUJIROCK GC der Fa. G-C DENTAL INDUSTRIAL CORP. JAPAN. Dieser Gips hat bei einem Anmachwassergehalt von 20% eine Abbindeexpansion von nur 0,08% und erreicht eine maximale Druckfestigkeit von 110 N/mm^2. Die Oberflächengüte des Gipses ist zwar nicht vergleichbar mit einer hochglanzpolierten Metalloberfläche eines gehärteten Spritzgußwerkzeuges, sie ist jedoch nach einer Behandlung mit einem Formentrennmittel (ISOLIT Fa. DEGUSSA) für das Entformen des Spritzlings ausreichend.

Die Spritzgußwerkzeuge wurden durch Abformen der Einzelteile eines Kunststoffmodells in teilbaren Messingküvetten hergestellt, wobei die Fixierung des Modells über den aus Aluminium bestehenden Gußkern des Anspritzkanals erfolgte. Die Ventilscheibe wurde mit einem Punktanguß versehen; die beiden Teile des Klappenringes erhielten einen Ringangußkanal, sodaß durch das gleichzeitige Füllen der Form rheologisch bedingte Inhomogenitäten durch die Oberflächenbeschaffenheit des Gipses verhindert werden konnten. Der Anguß ist jeweils mit einem Sackloch versehen, in dem erkaltete Massereste aus der Düsenöffnung der Spritzgußmaschine, die als Inhomogenitäten in die Form gelangen würden, zurückgehalten werden (Abb. 40).

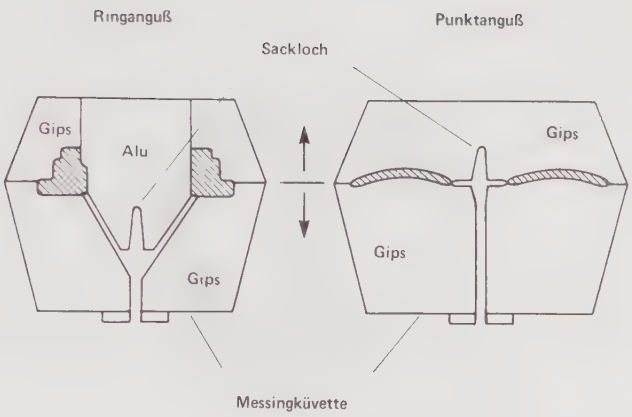


Abb. 40 Prinzipskizze der Spritzgußformen für die Einzelteilfertigung der keramischen Herzklappe (In der Abb. ist nur eine der zwei Formen für den waagerecht geteilten Klappenring gezeigt).

Die Wahl des Ringangusses erfolgte auch zur Vermeidung einer Nahtstelle im Klappenring, die bei einem Punktanguß durch die Ausbildung zweier erkaltender Fließfronten beim Zusammentreffen durch ungenügende Vermischung entsteht und auch nach dem Sintern eine Schwachstelle darstellt. Der Angußkegel des Ringangusses bleibt nach dem Entformen mit dem Rohling verbunden und wird erst nach dem Ausheizen des Plastifizierers abgetrennt (Abb. 41)

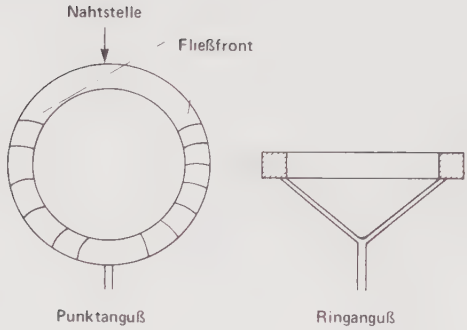


Abb. 41 Beim Spritzgießen eines Ringes über einen Punktanguß entsteht durch die Ausbildung zweier Fließfronten eine Nahtstelle, die auch nach dem Sintern eine Schwachstelle darstellt. Beim Ringanguß erfolgt eine gleichzeitige Füllung der Form.

Zur Vermeidung von Lufteinschlüssen wurde der Gips unter Vakuum angerührt und auf einem Vibratortisch in die Küvette eingerüttelt. Die beiden Hälften der Spritzgußform wurden in zwei Arbeitsgängen übereinandergegossen, nachdem der untere Teil nach dem Abbinden mit einem Formentrennmittel isoliert worden war. Die ausgehärtete, teilbare Gipsform wurde nach der Entnahme des Abgußmodells und des Angußkerns mit ISOLIT getränkt um ein Ankleben der Spritzgußmasse zu verhindern.

Mit Hilfe dieser Spritzgußformen aus Hartgips ist die Herstellung eines ersten Prototypen aus Tantal-dotierter Rutilkeramik mit dem Spritzgußverfahren gelungen.

Abb. 42 Prototyp der künstlichen Herzklappe aus Ta-dotierter Rutilkeramik

Der Gips als Formenmaterial kann jedoch die hohen Anforderungen bei der Verarbeitung von stark verschleißenden keramischen Massen nicht erfüllen. Nach wenigen Spritzgußversuchen zeigten sich bereits Abnutzungserscheinungen, die zu Undichtheiten führten und die weitere Verwendung der Form praktisch unmöglich machten.

5. ENTWICKLUNG EINES GLASLOTES FÜR DIE MONTAGE DER DREITEILIGEN KERAMISCHEN HERZKLAPPE

Als Glaslote werden eine Reihe von Gläsern bezeichnet, die aufgrund ihrer niedrigen Verarbeitungstemperatur geeignet sind, andere Gläser, Keramiken oder Metalle mit einem Minimum an Temperaturbelastung bei guter Benetzung der Verschmelzpartner zu verbinden. Die Auswahl eines geeigneten Glaslotes erfolgt zunächst nach zwei Kriterien:

1. Die Verschmelzanpassung muß durch eine möglichst geringe Abweichung der thermischen Ausdehnung von Verbund- und Grundmaterial gewährleistet sein.
2. Die Löttemperatur darf keine Eigenschaftsänderung bei den Verschmelzpartnern hervorrufen.

Entscheidende Voraussetzung für die Durchführbarkeit und Haltbarkeit von Verschmelzungen mit Glasloten ist die Begrenzung ihrer mechanischen Spannungen im Herstellungsprozeß sowie unter späteren Anwendungsbedingungen. Diese Spannungen werden vom Kontraktions- und Ausdehnungsverhalten unter den vorliegenden Kühlbedingungen, von den elastischen Eigenschaften der Verschmelzpartner und von der Geometrie der Schmelzverbindung bestimmt (55). Die gewählte ringförmige Glaslotverbindung in einer innenliegenden Nut des waagerecht geteilten Klappenringes besitzt wegen der gleichmäßigen Spannungsverteilung für die Haltbarkeit der Verbindung ideale geometrische Voraussetzungen. Löttemperaturen bis 1000°C bei einer Lötzeit von 15 Minuten können von der Ta-dotierten Rutilkeramik ohne Schädigung toleriert werden.

Zur Auswahl eines geeigneten Glaslotes wurde die thermische Ausdehnung der Ta-dotierten TiO_2-Keramik an gesinterten Zylindern mit einer Länge von ca. 12 mm im Dilatometer gemessen. Der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient beträgt nach der Korrektur aufgrund der Quarzglashalterung ($\alpha_{SiO_2} = 0{,}6 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$) im Temperaturbereich zwischen 30°C und 500°C:

$\alpha_{TiO_2/Ta_2O_5} = 9{,}2 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ (siehe Abb. 44).

Handelsübliche Glaslote mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300} = 9{,}2 \cdot 10^{-6}\ K^{-1} \pm 0{,}5 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ enthalten als Hauptbestandteile SiO_2 und PbO oder BaO neben geringeren Anteilen an Al_2O_3, B_2O_3, Li_2O, Na_2O, K_2O und Sb_2O_3. Diese Glaslote besitzen alle eine Löttemperatur zwischen 800°C und 1000°C und wären prinzipiell für eine Verbindung der Ta-dotierten Rutilkeramik geeignet. Im Hinblick auf den Einsatz in einem kardiovaskulären Implantat wurde jedoch nach einer Glaslotverbindung ohne toxische Elemente gesucht, obwohl das Lot durch die innenliegende Nut nicht in direkten Kontakt mit dem Körpermilieu gelangt.

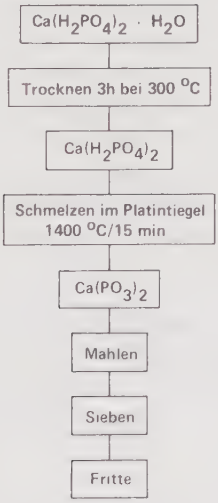


Abb. 43 Herstellung der $Ca(PO_3)_2$ - Glaslotfritte

Zu diesem Zweck wurde ein Calciumphosphatglaslot entwickelt, ausgehend von der Verbindung $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ der Fa. FLUKA. Das Calciumdihydrogenphosphat wurde 3 h bei 300°C getrocknet, um beim anschließenden Erschmelzen im Platintiegel ein Aufblähen durch die Abgabe des Kristallwassers zu verhindern. Nach 15minütigem Schmelzen bei 1400°C wird das entstandene Calciummonophosphatglas $Ca(PO_3)_2$ auf einer Stahlunterlage abgeschreckt, zu einer Fritte aufgemahlen und durch ein 60 µm-Sieb abgesiebt (Abb. 43).

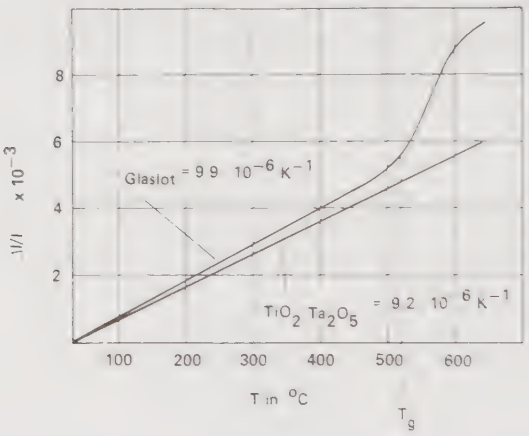


Abb. 44 Bestimmung der linearen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{Glaslot}$ und $\alpha_{Ta/Rutilkeramik}$ zur Berechnung der Kontraktionsdifferenz $\Delta l/l$ bei Raumtemperatur.

Nach dem Phasendiagramm CaO - P_2O_5 (56) liegt der Schmelzpunkt für $Ca(PO_3)_2$ bei 970°C, die Verarbeitungstemperatur für die Lotverbindung liegt also unter 1000°C. Für die Bestimmung der thermischen Ausdehnung wurde das bei 1400°C erschmolzene Glas in einer Graphit-

form zu Dilatometerstäbchen gegossen. Die Auswertung der Dilatometermessung ergab für das Calciumphosphatglas einen mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300} = 9{,}9 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$ und eine Glasbildungstemperatur $T_g = 520^{o}C$ (siehe Abb. 44).

Für die Kontraktionsdifferenz $\Delta l/l$, bezogen auf T_g, können die auftretenden Spannungen im Glaslot bei Raumtemperatur RT berechnet werden und als Maß für die Ausführbarkeit und Sicherheit der Verschmelzung herangezogen werden (57).

$$(\Delta l/l)_{RT} = \Delta\alpha\,(RT/T_g) \cdot (T_g - RT) \qquad (20)$$

Für die Verbindung $Ca(PO_3)_2$ - TiO_2/Ta_2O_5 berechnet sich eine Kontraktionsdifferenz $(\Delta l/l)_{RT} = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$.

Mit

$$\sigma = \epsilon \cdot E \qquad \epsilon = \Delta l/l \qquad (21)$$

ergibt sich für einen E-Modul von 60000 N/mm^2 für Phosphatgläser eine bei Raumtemperatur auftretende Spannung $\sigma = 7{,}8\ N/mm^2$, die von der Glaslotverbindung ohne Rißbildung aufgenommen wird, wie Fügeversuche bei 980°C mit Ta-dotierten TiO_2-Scheiben zeigten, und somit die Eignung des Calciumphosphatglaslotes bestätigten. Abb. 45 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Lotverbindung, an der die sehr gute Benetzung der Keramik durch das Glaslot deutlich wird, das bei einer Schichtdicke von ca. 50 µm frei von Rissen ist und der Verbindung eine ausreichende Festigkeit verleiht.

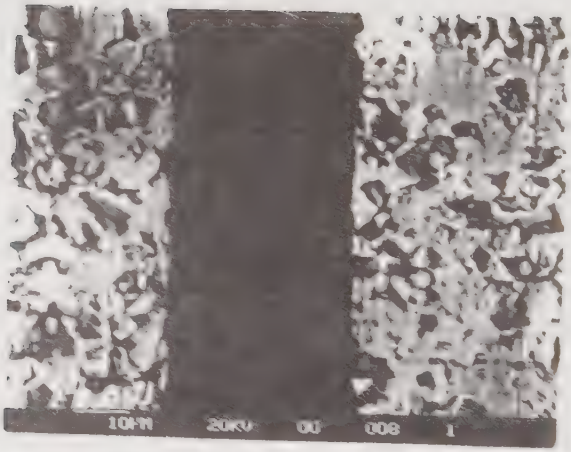


Abb. 47: Rasterelektronenaufnahme der Si-Al-O-Glaskeramik mit der in poröser Matrix

Voraussetzung für eine feste Verbindung der Werkstoffpartner ist neben einer guten Benetzung eine chemische Reaktion an der Phasengrenze Glas/Keramik. Mit Hilfe einer energiedispersiven Elementanalyse in Verbindung mit der Rasterelektronenmikroskopie konnte das Lösen der "amorphen Matrixkeramik durch das Phosphatglas nachgewiesen werden. Abb. 48 zeigt neben den Elementen der Lotverbindung Si und Al auch Spuren von Ti-Ionen, die durch Konvektion in der durchlässigen Glasphase gleichmäßig verteilt sind.

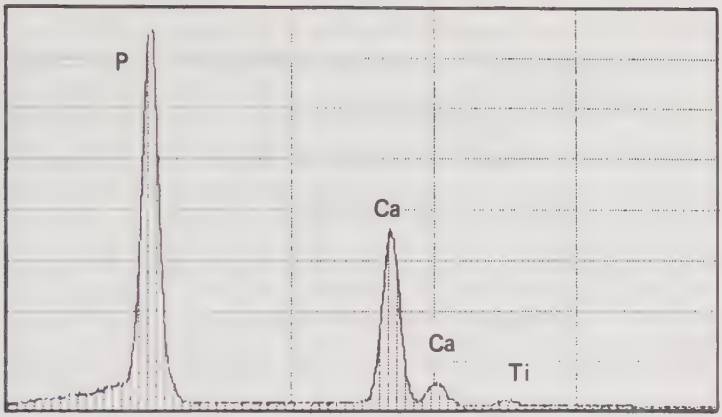


Abb. 46 Die energiedispersive Elementanalyse des $Ca(PO_3)_2$-Glaslotes zeigt Spuren von Ti-Ionen aus der Ta-dotierten Rutilkeramik und bestätigt das chemische Anlösen der Verbundpartner beim Lötprozeß.

Für die Montage der beiden Ringhälften wird die mit Ultraschall in Aceton dispergierte Glaslotfritte auf eine mit einer entsprechenden Maske abgedeckten Ringhälfte sedimentiert. Die Schichtdicke läßt sich aus der Einwaage m, der spezifischen Dichte ρ der Fritte und der Fläche A des Sedimentationsgefäßes berechnen.

$$\text{Schichtdicke} \quad d = A \cdot m \; / \rho \qquad (22)$$

Nach dem Aufbringen der Glaslotfritte werden die Einzelteile der keramischen Herzklappe zusammengesetzt und bei einer Temperatur von 980°C unter Auflage eines Gewichtes verbunden.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Mit der Einführung der extrakorporalen Zirkulation (1953), die eine chirurgische Korrektur von Herzklappenfehlern bzw. den Einsatz künstlicher Ventile erst möglich machte, begann auch die technische Entwicklung der Herzklappenprothesen, die zwar in ihrer Funktion einfache, passive Rückschlagventile darstellen, aber aufgrund der mechanischen und physiologischen Anforderungen noch immer verbesserungsbedürftig sind. Inzwischen wurden weit über 100 verschiedene Klappenkonstruktionen entwickelt und erprobt, doch es steht bis heute noch keine Prothese zur Verfügung, die eine hohe Blutverträglichkeit mit ausreichender Langzeitstabilität und günstiger Strömungsdynamik vereinigt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, aufbauend auf Erkenntnissen aus der Entwicklung blutverträglicher Materialien und strömungsdynamischen Untersuchungen verschieden geformter Ventilkörper, eine werkstoffgerechte Konstruktion und ein Herstellungverfahren für keramische Herzklappen zu entwickeln.

Tantal-dotierte Rutilkeramik besitzt durch die Donordotierung halbleitende Eigenschaften und entspricht einem elektrochemischen Modell blutverträglicher Materialien, das die Hemmung der Fibrinbildung, die den letzten irreversiblen Schritt der Gerinnung darstellt, durch eine selektive Unterbindung des Ladungsträgeraustausches zwischen dem Protein und dem Festkörper beschreibt.

Als Herstellungsprozeß für den geteilten Klappenring und die doppelt gewölbte Ventilscheibe wurde das Spritzgießen gewählt, da mit diesem Verfahren eine hohe Oberflächengüte und enge Toleranzen erreicht werden können. Zur Einstellung der gewünschten elektronischen Eigenschaften der Rutilkeramik und für reproduzierbare Herstellungsbedingungen wurden Rohstoffuntersuchungen durchgeführt, die zu einer geeigneten Auswahl sowohl der keramischen Ausgangsstoffe als auch der organischen Plastifizierungsmittel führten.

Die Pulverpräparation für den Spritzgußprozeß muß den Anforderungen des Formgebungsverfahrens und des Sinterns genügen, und darf die Eigenschaften der gebrannten Keramik nicht ungünstig beeinflussen. Zur homogenen Einbringung der Ta_2O_5-Dotierung eignet sich der Mahlprozeß in der Kugelmühle mit TiO_2-Mahlkörpern, da eine Dotierungswirkung durch den Abrieb der üblicherweise verwendeten Al_2O_3-Mahlkugeln verhindert werden muß.

Die Herstellung der Spritzgußmasse wurde sowohl in einem beheizbaren Knetmischer als auch über ein Lösungsverfahren des thermoplastischen Bindemittels in Benzol mit anschließender Abdestillation des Lösungsmittels durchgeführt, wobei sich für den Labormaßstab die Benzolmethode als geeignet erwies.

Der Einfluß der Rohstoffe und Plastifizierung auf die Eigenschaften der Ta_2O_5-dotierten Rutilkeramik wurde an spritzgegossenen Biegebruchstäbchen untersucht. Die Qualitätsmerkmale für die Herstellung einer keramischen Herzklappe beziehen sich auf die Dichte, die Schwindung, die Oberflächengüte, die Festigkeit und die Leitfähigkeit.

Als werkstoffgerechte Konstruktion wurde ein Kippscheibenventil mit exzentrischer Lage der Pendelachse gewählt, wobei die Ventilscheibe aus strömungsdynamischen Gründen zwei unterschiedliche, aufeinander senkrecht stehende Wölbungen besitzt, und dadurch die Gefahr der Turbulenz- und Totwasserbildung vermindert.

Für die Montage der keramischen Herzklappe aus drei gesinterten Einzelteilen über den waagerecht geteilten Klappenring wurde ein Glaslot auf Calciumphosphat-Basis entwickelt, das hinsichlich des Ausdehnungskoeffizienten und der physiologischen Unbedenklichkeit den Anforderungen für die Montage der Herzklappe entspricht.

7. LITERATUR

1 Hehrlein, F.W.: Die Entwicklung der Chirurgie des Herzklappenersatzes, Klinikarzt 8, 713, (1979)

2 Köhler, J.: Dynamik künstlicher Herzklappen, Dissertation, RWTH - Aachen, (1978)

3 Roberts, W.C.: Künstliche Herzklappen, Tempo Medical, 2, 12, (1980)

4 Goerttler, U.; Kaiser-Martini, R.: Strut Fracture in the Björk-Shiley Mitral Valve Prosthesis, Thorac. Cardiovasc. Surgeon, 32, 320, (1984)

5 Che-kenng Mok et al.: Experience with Outlet Strut Fracture of the Björk-Shiley Convexoconcave Mitral Valve Prosthesis, Am. Heart Journal, 110, 4, 814, (1985)

6 Schoen, F.J.: Carbons in Heart Valve Prosthesis: Foundations an Clinical Performance, in Biocompatible Polymers, Metals and Composites, ed. by M.Szycher, Technomic, 239 (1983)

7 Edmunds, L.H.: Thromboembolic Complications of Current Cardiac Valvular Prosthesis, Ann. Thorac. Surg., 34, 1, (1982)

8 Schoen, F.J.; Titus, J.L.; Lawrie, G.M.: Durability of Pyrolytic Carbon-Containing Heart Valve Prosthesis, J. Biomed. Mat. Res.,Vol.16, 559, (1982)

9 Haubold, A.D.: Blood/Carbon Interactions, ASAIO Journal, Vol.6, 2, 88, (1983)

10 Gentle, C.R.: A Porous Ceramic Mitral Valve Prosthesis, in Mechanical Properties of Biomaterials, ed. by G.W.Hastings and D.W.Williams, J.Wiley, 557, (1980)

11 Marbarger, J.P.; Clark, R.E.: The Clinical Life History of Explanted Prosthetic Heart Valves, Ann. Thor. Surg., 34, 1, 22, (1982)

12 Ebert, R.: Untersuchungen der elektrischen und mechanischen Eigenschaften einer mit Ta_2O_5 dotierten Rutilkeramik für künstliche Herzklappen, Dissertation FAU Erlangen-Nürnberg, (1983)

13 Ebert, R.; Schaldach, M.: Rutile Ceramics as Material for Cardiovascular Devices, Proc. World Congress on Med. Phys. and Biomed. Eng., 3.07, Hamburg, (1982)

14 Ebert, R.; Baurschmidt, P.; Schaldach, M.: Hydrodynamic Performance of a Two-Directional Curvature Rutile Heart Valve, Proc. of Europ. Soc. for Artif. Org. (ESAO), VIII, 374, (1981)

15 Ebert, R.; Schaldach, M.: Hochtemperaturplastische Verformung von Rutilkeramik, Biomed. Tech., Ergänzungsband, 28, 5, Erlangen, (1983)

16 Szycher, M.: Thrombosis, Hemostasis and Thrombolysis at Prosthetic Interfaces in Biocompatible Polymers, Metals and Composites, ed. by M. Szycher, Technomic, 1, (1983)

17 Schaldach, M.; Thull, R.; Baurschmidt, P.; Blaser, R.: Elektrooptische Untersuchungen zum Koagulationsmechanismus des Systems Fibrinogen-Fibrin, Ber. der Bunsenges. phys. Chem. 77, Nr.10/11 794, (1973)

18 Eley, D.D. and Spivey, D.: The Semiconduction of Organic Substances, Part.6, Trans. Faraday Soc. 56, 1432, (1960)

19 Baurschmidt, P.: Elektro-optische Untersuchungen des Fibrinogen-Fibrin-Systems am Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt, Dissertation FAU Erlangen-Nürnberg, (1976)

20 Offeman, R.D. and Williams, M.C.: Material Effects in Shear-Induced Hemolysis, Biomat., Med. Dev., Art. Org., 7, 359, (1979)

21 Ebert, R.; Schaldach, M.: The Applicability of Rutil-Ceramics for Cardiovascular Devices, XII. Intern. Con. on Med. and Bio. Eng., V. Intern. Con. on Med. Phys., Part.I, 13,2, Jerusalem, (1982)

22 Kröger, F.A.: The Chemistry of Imperfect Solids, Vol.2, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1, (1974)

23 Forst, R.; Rieger, H.; Schmid-Schönbein, H.: Stimulation of Human Platelets under the Infuence of High Shear Stresses in Tube Flow, in Basic Aspects of Blood Trauma, ed. by H. Schmid-Schönbein and P. Teitel, Martinus Nijhoff Publishers, 46, (1979)

24 Richter, H.A.; Schoenmackers, J.: Insuffizienz, Druck- und Arbeitsverlust künstlicher Herzklappen in Mitralposition, Biomed. Tech., 24, 3, 43, (1979)

25 Horstkotte, D. et al.: Einfluß von Klappentyp und Klappenfunktion auf die chronische intravasale Hämolyse nach alloplastischem Mitral- und Aortenklappenersatz, Z.Kardiol., 72, 119, (1983)

26 Krishnan, B.C.: Pulsatile Flow Past St.Jude Medical Bileaflet Valve, J. Thorac. Cardiovasc. Surg., 89, 734, (1985)

27 Ziemer, G.; Luhmer, I.; Oelert, H.; Borst, H.G.: Malfunction of a St.Jude Medical Heart Valve in Mitral Position, Ann. Thorac. Surg., 33, 391, (1981)

28 Ebert, R.; Schaldach, M.: Hydrodynamic exzentrisch gewölbter Ventilscheiben für künstliche Herzklappen, Biomed. Tech., Ergänzungsband, 26, 99, Stuttgart, (1981)

29 Mangels, J.A.; Trela, W.: Ceramic Components by Injection Molding, in Advances in Ceramics 9, 220, (1984)

30 Bahn, R.; Blechschmidt H.: Formung unplastischer keramischer Werkstoffe nach dem Spritzgußverfahren, Silikattechnik 10, Nr.9, 442 (1953)

31 Müller-Zell, A.; Schwarzmeier, R.: Spritzgießen von drucklos sinterbarem Siliciumcarbid, Keram. Z. 35, Nr.10, 525 (1983)

32 Whalen, T.J.; Johnson, C.F.: Injection Molding of Ceramics, Ceram. Bull., Vol.60, 2, 216, (1981)

33 Strivens, M.A.: Injection Molding of Ceramic Insulating Materials, Ceram. Bull., Vol.42, 1, 13, (1963)

34 Taylor, H.D.: Injection Molding Intricate Ceramic Shapes, Ceram. Bull., Vol.45, 9, 768, (1966)

35 Saure, F.: Spritzgießen, Handbuch der Keramik, Gruppe D4 1, Copyright by Verlag Schmid GmbH, Freiburg i. Brg. (1984)

36 Wedemeyer, R.: Spritzgießen unplastischer, keramischer Werkstoffe, Sprechsaal 109, Nr.6, 347, (1976)

37 Mostetzky, H.; Hennicke, H.W.: Spritzgießen von unbildsamen keramischen Pulvern am Beispiel von Quarzsand, Ber. Dt. Keram. Ges. 52, Nr.2, 25, (1975)

38 Hennicke, H.W.; Neuenfeld, K.: Spritzgußtechnik als Formgebungsverfahren in der Keramik, Ber. Dt. Keram. Ges. 45, Nr.9, 469, (1968)

39 Farris, R.J.: Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data, Trans. Soc. Rheol. 12, 1, 281, (1968)

40 Mangels, J.A.; Williams, R.M.: Injection Molding of Ceramics to High Green Densities, Ceram. Bull., Vol.62, 5, 601, (1983)

41 Handke, H.: Spritzugußtechnik als Formgebungsverfahren zur Herstellung feinkeramischer Erzeugnisse, Ber. Dt. Keram. Ges. 51, Nr.4, 97, (1974)

42 Ivers-Tiffee, E.: Erfahrungen mit einem optischen Partikelmeßgerät, CFI/Ber. DKG, 2, 76, (1985)

43 Gmelin, P.: Handbuch der anorganischen Chemie, Titan Bd.41, Springer-Verlag, Berlin, 232 ff., (1977)

44 Navrotsky, A.; Kleppa, O.J.: Enthalpy of the Anatas-Rutile Transformation, J.Amer. Ceram. Soc., 50, 11, 626, (1967)

45 Yan, M.F.; Rhodes, W.W.: Effects of Cation Contaminants in Conductive TiO_2 Ceramics, J. Appl. Phys., 53, 12, 8809, (1982)

46 Miller, G.R.; Johnson, O.W.: The Sintering of Conductive Rutile, Mat. Sci. Res., 11, 181, (1978)

47 McPherson, R.: Intercrystalline Thermal Stresses in Polycrystalline Rutile, J. Austr. Ceram. Soc., 3, 2, 43, (1967)

48 Kirchner, H.P.; Gruver, R.M.: Strengh-Anisotropie Grain Size Relations in Ceramic Oxides, J. Amer. Ceram. Soc., 53, 5, 232, (1970)

49 Whitmore, D.H.; Kawai, T.: Kinetics of Initial Sintering of Vakuum-Reduced Titanium Dioxide, J. Amer. Ceram. Soc., 45, 375, (1962)

50 Weigel-Krengel, K.: Sintern von TiO_2-Keramik aus hochreaktiven Pulvern, Diplomarbeit FAU Erlangen-Nürnberg (1984)

51 Davidge, R.W.: Mechanical Behavior of Ceramics, Cambridge University Press, Kap.6, (1979)

52 Van der Pauw, L.J.: A Medthod of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape, Philips Res. Rep., 13, 1, (1958)

53 Scheld, H.H.; Schlepper, M.; Mulch, J.; et al.: Periphere Embolie eines Käfigstegs 12 Jahre nach Aortenklappenersatz mit einem Starr-Edwards-Ventil, Herz/Kreislauf, 5, 240, (1983)

54 Wada, J.; et al.: A New Hingeless Valve, in Prosthetic Heart Valves, ed. by L.A. Brewer, pub. by C.C. Thomas, Chap. 20, 304, (1969)

55 Müller, L.: Wärmespannungen in zylindrischen Verbundkörpern, Glastech. Ber. 44, 133, (1971)

56 Levin, E.M.; Robbins, C.R.; McMurdie, H.F.: Phase Diagrams for Ceramists, Amer. Ceram. Soc., Fig.246, 107, (1964)

57 Hagy, H.E.: Thermal Expansion Mismatch and Stess in Seals, Proc. 16.Symp. on the Art of Glass Blowing, 107, (1972)

58 Ishikura, O.; Sakata, T.: Electrical Properties of Hot Pressed Rutile at Room Temperature, Japan J. Appl. Phys., 3, 498, (1964)

Teile der vorliegenden Dissertation sind in den folgenden Arbeiten und Vorträgen bereits veröffentlicht worden:

1 Greim, J.; Schaldach, M.: Injection Molding of a Rutile Ceramic Heart Valve Prosthesis, Proceedings of the XIV ICMBE and VII ICMP, ESPOO, Vol.23, Part.I, 668, Finland (1985)

2 Greim, J.; Schaldach, M.: Entwicklung einer Herzklappenprothese aus halbleitender Rutilkeramik, Biomedizinische Technik, Ergänzungsband 30, 32, Stuttgart (1985)

Mein herzlicher Dank gilt

Herrn Prof. Dr. M. Schaldach für die Übertragung und Förderung der vorliegenden Arbeit,

Herrn Prof. Dr. H. Oel für die Ermöglichung experimenteller Arbeiten an seinem Institut (Lehrstuhl Glas und Keramik) und für die Übernahme des ersten Referates,

Herrn Dr. G. Bauer für seine stete Diskussionsbereitschaft,

Frau Dr. E. Ivers-Tiffee (Fa. SIEMENS München) für die Bereitstellung des TiO_2-Rohstoffes der Fa. MURATA und für TG- und Lasergranulometermessungen,

Herrn Phillips (Fa. ALCERAM) für die Durchführung der ersten Plastifizierungsversuche,

Herrn Hörnecke (Fa. STETTNER) für BET-Messungen,

allen Mitarbeitern des Institutes für Biomedizinische Technik für ihre praktische Hilfe bei zahlreichen Problemen,

allen Mitarbeitern des Institutes für Glas und Keramik, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben,
besonders Herrn K. Sandner für seine stete Hilfsbereitschaft bei Arbeiten an der Spritzgußmaschine und Herrn A. Zaschka für alle elektrischen Installationsarbeiten,

und ganz besonders danke ich meiner Frau für ihre verständnisvolle Unterstützung während der Anfertigung der Arbeit.

LEBENSLAUF

26.11.1956	geboren in Wunsiedel als Sohn von Hermann Greim und seiner Ehefrau Frieda, geb. Schraml
1963 - 1967	Volksschule Kirchenlamitz
1967 - 1976	Gymnasium Wunsiedel
25.06.1976	Reifeprüfung
1976 - 1982	Studium der Werkstoffwissenschaften Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Fachrichtung Glas und Keramik
28.06.1982	Diplom-Ingenieur-Hauptprüfung Thema der Diplomarbeit: Beschichtung von Al_2O_3-Keramik mit Calciumphosphat
seit 01.07.1982	wissenschaftlicher Angestellter am Zentralinstitut für Biomedizinische Technik der FAU Erlangen-Nürnberg
seit 14.06.1985	verheiratet mit Karin Greim, geb. Schäffler

Offsetdruck · Fotodruck · Hogl · Hauptstraße 109 · 8520 Erlangen · Tel.09131/22990